ORSAY
Série A
N° d'ordre
1162

Inscrit aux Archives
originales du Centre
de documentation CNRS
Sous le N° A.O. 8676.

T H E S E S

présentées

à l'UNIVERSITE de PARIS-SUD

Centre d'ORSAY

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Pierre LAGARDE

1ère Thèse : Contribution à l'étude des spectres infrarouge de l'hydroxyde de calcium et de microcristaux de solides ioniques.

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 30 juin 1973 devant la Commission d'Examen

MM. A. GUINIER Président

J. FRIEDEL (
Y. FARGE) Examinateurs
R. PICK (

ORSAY
Série A
N° d'ordre
1162

Inscrit aux Archives
originales du Centre
de documentation CNRS
Sous le N° A.O. 8676.

T H E S E S

présentées

à l'UNIVERSITE de PARIS-SUD

Centre d'ORSAY

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Pierre LAGARDE

1ère Thèse : Contribution à l'étude des spectres infrarouge de l'hydroxyde de calcium et de microcristaux de solides ioniques.

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 30 juin 1973 devant la Commission d'Examen

MM. A. GUINIER Président

J. FRIEDEL (
Y. FARGE) Examinateurs
R. PICK (

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été fait au Laboratoire de Physique des Solides et il m'est très agréable d'exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Guinier qui m'y a accueilli, et a dirigé cette thèse.

Plus directement, Yves Farge a suivi jour après jour son évolution au cours de ces quelques années, et je tiens tout spécialement à le remercier ; non seulement il m'a initié à ce qu'était la recherche fondamentale, mais a surtout constamment suivi et discuté les résultats, participé à l'élaboration de ce travail qui est aussi un peu son oeuvre.

Parmi les personnes sans lesquelles cette thèse n'aurait peut-être pas vu le jour, je tiens à distinguer M.A.H.Nerenberg, de l'Université de London (Ontario-Canada) ; ses connaissances en physique théorique ont été déterminantes et une collaboration amicale n'a cessé de se poursuivre depuis l'année qu'il a passée à Orsay.

Beaucoup d'autres membres du Laboratoire ont contribué à l'achèvement de ce travail à divers titres: G.Toulouse avec lequel j'ai discuté certains points théoriques, A.Gatebois et les techniciens de l'atelier qui ont réalisé une partie de l'appareillage ; Mme Touchant et M.Rasse et M.Saint-Martin auxquels je dois la qualité des figures ; Mme Thaissen qui a assuré le tirage du texte.

Je les en remercie tous très chaleureusement.

Cette thèse mérite-t-elle encore le nom de travail personnel ?

TABLE des MATIERES

Page

INTRODUCTION

1 - L'absorption IR des hydroxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux 3

2 - Différentes étapes de l'interprétation des résultats obtenus 5

3 - L'absorption IR de microcristaux de structure NaCl 6

CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE DU SPECTRE IR de $Ca(OH)_2$

I - Techniques expérimentales 13

a) Spectromètre infrarouge 13

b) Système cryogénique et appareillage annexe 14

α - Le cryostat à hélium 15

β - Cryostat à azote 17

γ - Appareillage annexe - Préparation des échantillons 17

II - Etude expérimentale de la région voisine de 3600 cm^{-1} 18

III - Recherche des fréquences des vibrations fondamentales 19

IV - Etude du comportement de la raie OH^- au début d'hydratation.. 21

α - Comportement en fonction du temps d'hydratation 21

β - Comportement en fonction de la température 22

γ - Comportement en fonction des recuits à haute température 23

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542716_0007

CHAPITRE III : INTERPRETATION THEORIQUE DU SPECTRE IR AUTOUR DE 3600 cm^{-1}

I - Modèles de couplage anharmonique et calcul du coefficient d'absorption 26

A) La vibration OH^- considérée comme un mode localisé... 26

B) Les modèles de couplage anharmonique 27

C) Expression mathématique des modèles 29

D) Forme du spectre satellite 33

II - Dynamique de réseau et calculs numériques 37

A) Calcul des fréquences propres et des vecteurs propres de $Ca(OH)_2$..... 37

B) Application au calcul du spectre satellite de $Ca(OH)_2$ 39

III - Discussion 40

A) Densités d'états perturbées et résultats expérimentaux 41

B) Les modes de vibration d'un microcristal et d'un monocristal 43

a - Signification physique du vecteur d'onde de phonon dans un microcristal 43

b - Approche mathématique 45

c - Influence de la taille du cristal sur la vibration OH^- 51

IV - Conclusion 52

CHAPITRE IV : ABSORPTION INFRAROUGE DE MICROCRISTAUX DE STRUCTURE NaCl 54

I - Expression littérale du coefficient d'absorption d'un microcristal 55

II - Signification physique des termes. Expression finale du coefficient d'absorption 62

III - Modèle de perturbation de surface 66

IV - Résultats numériques 70

A) Influence de la taille du cristal 70

B) Influence de la forme de l'échantillon 71

C) Application des calculs à des microcristaux de MgO et de KCl 73

α - Oxyde de Magnésium 73

β - Chlorure de Potassium 77

γ - Commentaires sur la variation des constantes de force 79

V - Conclusion 80

CHAPITRE V : CONCLUSION 81

BIBLIOGRAPHIE 83

Ce travail se regroupe autour d'une technique, la spectroscopie infrarouge dans les solides ioniques, et d'un problème théorique, l'effet de taille des échantillons sur le spectre obtenu, autrement dit l'absorption infrarouge de microcristaux.

Si, à l'origine, le but en était l'étude de l'hydratation des oxydes alcalino-terreux tels que CaO, il est vite apparu que l'interprétation des résultats obtenus sur $Ca(OH)_2$ était intéressante car il s'agissait d'un exemple mal connu de couplage d'un phonon haute-fréquence et de vibrations basse fréquence du réseau. La structure des échantillons étudiés a ensuite posé le problème de l'influence de leur taille sur le spectre observé. L'exposé est divisé en trois parties qui apparaissent chacune comme des essais de réponse aux questions posées par la précédente : il suit ainsi un ordre approximativement chronologique.

1. La partie expérimentale de description du spectre infrarouge de l'hydroxyde de calcium dans deux domaines différents : à haute énergie, autour de 3600 cm^{-1}, où ce type de solide présente un spectre d'absorption particulier, et à plus basse énergie, au-dessous de 600 cm^{-1}, c'est-à-dire dans la gamme de fréquences des phonons du cristal.

2. L'interprétation théorique des résultats obtenus à 3600 cm^{-1}. Cette interprétation a nécessité, d'une part, la recherche expérimentale citée précédemment des vibrations fondamentales du cristal, et d'autre part l'élaboration d'un modèle de dynamique de réseau de $Ca(OH)_2$.

3. Les conséquences des calculs précédents, et la taille des échantillons sur lesquels nous avons travaillé, nous ont conduits à l'étude de l'absorption infrarouge de cristaux ioniques de dimensions très inférieures à la longueur d'onde du rayonnement incident. Un modèle est donc proposé pour les cristaux de structure NaCl, plus simple à traiter théoriquement que celle de l'hydroxyde

de calcium et pour laquelle existent de nombreux résultats expérimentaux.

Nous allons auparavant, dans une introduction, essayer de donner une synthèse des résultats déjà obtenus dans chacune des parties de ce travail.

o o
o

I. INTRODUCTION

1. L'ABSORPTION IR DES HYDROXYDES DE METAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

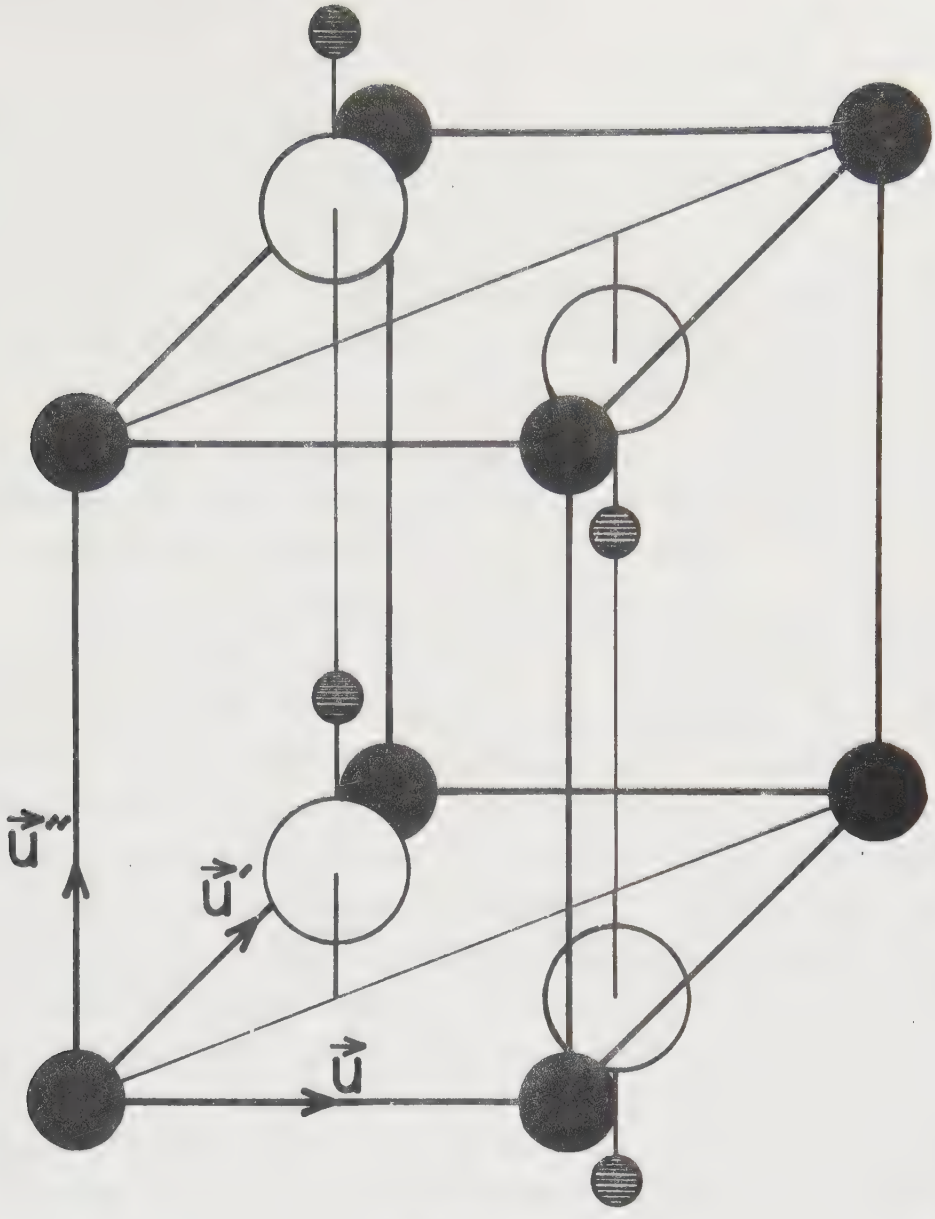
L'existence d'un spectre d'absorption associé à la présence d'ions hydroxyles est un phénomène bien connu en IR. Dans la vapeur d'eau atmosphérique, il se manifeste par un groupe de très nombreuses raies fines dans le domaine 3000-4000 cm^{-1} et il apparaît aussi dans tous les composés organiques contenant des groupes OH^-.

Le dopage d'halogénures alcalins par des ions hydroxyles substitutionnels induit également un spectre plus simple dans le même domaine[1]. La raie principale est, dans tous les cas, liée à la vibration d'élongation du dipole formé par les deux ions O^{--} et H^+ ; l'origine de certaines des raies satellites peut parfois être attribuée à une combinaison de la vibration et de la libration de ce groupe, l'interprétation de plusieurs autres raies restant encore très spéculative.

Dans le même domaine de fréquence, les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, tels $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, LiOH présentent une absorption particulièrement complexe et intense expérimentalement déjà bien connue[2-7]. Dans $Ca(OH)_2$ à température ordinaire, ce spectre est caractérisé par deux groupes de raies approximativement symétriques par rapport à une raie centrale. $Ca(OH)_2$ cristallise dans le groupe d'espace D^3_{3d}, avec une maille élémentaire contenant 5 atomes par maille (fig.1) : des expériences d'absorption en lumière polarisée sur des monocristaux permettent alors d'assigner à chaque raie une polarisation parallèle ou perpendiculaire à l'axe c.

Ce spectre a un comportement caractéristique (Oehler et Günthard[4]) avec la température. Le côté basse énergie de la raie

Fig. 1 Schéma de la maille de $Ca(OH)_2$



Ca^{++} O^{--} H^{+}

$(\vec{u}, \vec{u}') = 60°$ $(\vec{u}, \vec{u}'') = (\vec{u}', \vec{u}'') = 90°$

$a = 3{,}952$ Å $c = 4{,}906$ Å

centrale disparaît lorsque la température décroît, l'autre côté et la raie centrale conservant approximativement leur intensité, mais prenant une structure plus détaillée.

Il est alors évident que cette raie centrale est due à la vibration d'un moment dipolaire parallèle à l'axe c du cristal : il s'agit bien du mouvement d'élongation linéaire du groupe OH^-.

Dans les spectres d'échantillons polycristallins (Oehler[4]) l'intensité de cette raie devient donc très grande, mais l'allure de l'ensemble de l'absorption reste la même.

La recherche des fréquences des vibrations fondamentales de $Ca(OH)_2$ a donné dans le passé des résultats moins cohérents que l'étude du spectre haute-énergie. La raison en est que $Ca(OH)_2$ a 12 vibrations fondamentales optiques à $\vec{k} = 0$. On peut de plus raisonnablement supposer que les liaisons dans le cristal ont un caractère fortement ionique : l'absorption infrarouge dans la gamme de fréquence des phonons est donc si intense que des lames monocristallines d'une épaisseur inférieure à 2 μ seraient nécessaires pour obtenir un signal mesurable. Deux méthodes de détermination restent ainsi possibles : soit la spectroscopie d'absorption sur des échantillons pulvérisés, qui a été utilisée par Buchanan, Caspers, Murphy d'une part[2], Oehler et Gunthard d'autre part[4], soit l'étude de la réflexion de monocristaux, et ensuite l'utilisation d'une analyse de Kramers-Kronig (Wilkinson[8]). Enfin Safford, Brajovic et Boutin[9] ont étudié la diffusion inélastique de neutrons lents sur des échantillons polycristallins : la variation avec la température des maximums observés est celle de processus à un phonon, mais la très forte section efficace de l'hydrogène pour les neutrons implique que ces phonons soient ceux où le mouvement de l'ion H^+ est prépondérant.

Tous ces résultats sont réunis dans la table I : leur dispersion est importante, nous verrons qu'elle peut être expliquée par la variété des techniques employées, dont les résultats sont parfois difficiles à interpréter.

L'étude du spectre Raman de $Ca(OH)_2$ a donné lieu à deux travaux, le premier par Krishnamurti[10] sur des échantillons

polycristallins, le deuxième par Padanyi[11] qui a utilisé un monocristal et un spectromètre à laser : ces dernières expériences permettent de déterminer les symétries des vibrations, et elles ont été confirmées par un récent travail de Dawson[12].

2. DIFFERENTES ETAPES DE L'INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer le spectre haute énergie des hydroxydes tels que $Ca(OH)_2$ ou LiOH.

Pour Hexter et Dows[13], puis Hexter[14], les raies satellites sont le résultat de l'interaction du mouvement de vibration linéaire de OH^- avec des mouvements localisés de rotation ou de libration de ce même groupe. Buchanan, Kinsey et Caspers[6] ont discuté leurs résultats expérimentaux sur LiOH en partant des termes de rotation-libration de OH^-. Certaines règles de sélection ainsi que le comportement avec la température du côté basse énergie du spectre peuvent être expliqués par ce modèle, mais de nombreux points de désaccord subsistent : les intensités des différentes raies satellites n'ont pas la décroissance monotone prédite ; par deutération, ce modèle prévoit un déplacement uniforme de toutes les raies par un rapport 1,37, or ceci n'est absolument pas vérifié puisqu'il y a des différences de comportement d'un satellite à l'autre ; enfin, le spectre autour de la vibration OH^- ne devrait pas être modifié par deutération partielle puisque le phénomène de couplage implique uniquement le groupe hydroxyle considéré : les observations expérimentales infirment cette conclusion.

Pour Hornig[15] et ensuite Winston et Halford[16], il faut faire intervenir tous les modes de vibration du réseau qui, par couplage anharmonique, peuvent donner naissance à des transitions permises avec la vibration haute fréquence de OH^-. Ce modèle a été aussi discuté par Mitra[17] et utilisé par Wickersheim[7] puis par Buchanan et al[6] dans l'analyse des résultats de LiOH. Aucune conclusion quantitative d'ensemble n'a pu être obtenue car

aucune hypothèse sur le processus de couplage n'a été faite. Cependant, les difficultés du modèle de rotation-libration sont ici qualitativement aplanies avec l'utilisation des vibrations de réseau.

Oehler et Günthard[4] utilisent la même idée dans leur analyse des résultats de l'hydroxyde de calcium : ayant calculé la dynamique de réseau dans un modèle d'ions rigides, ils reportent symétriquement les courbes de dispersion par rapport à la raie centrale à 3644 cm^{-1} de la vibration OH^- ; seules les courbes dans la direction (1,1,0) sont utilisées car elles apparaissent donner les meilleurs résultats. Ils observent ainsi une coïncidence approximative entre les positions des raies satellites du spectre, et certains points où, à cause de la pente de la courbe de dispersion correspondante, la densité d'états à 1 ou 2 phonons doit être importante.

Après avoir repris l'étude du spectre haute-énergie du $Ca(OH)_2$, sur des échantillons obtenus par hydratation de l'oxyde, nous avons déterminé les fréquences des vibrations fondamentales de ces échantillons.

Nous proposons ensuite un modèle permettant de calculer une expression du coefficient d'absorption de la bande satellite, côté haute-énergie, à basse température. Dans ce modèle, les raies satellites apparaissent comme des combinaisons sommes ou différences de la vibration OH^- avec les autres phonons du cristal, par l'intermédiaire d'un couplage anharmonique d'origine électrostatique. Ce modèle rend assez bien compte de l'expérience, avec certaines différences qui peuvent être expliquées.

3. L'ABSORPTION IR DE MICROCRISTAUX DE STRUCTURE NaCl

La dispersion des résultats précédemment cités est une conséquence de la diversité des échantillons et des conditions expérimentales.

En effet, si l'utilisation de poudres ou de films minces dans l'étude des vibrations de réseau de substances très absorbantes est une méthode très ancienne (Barnes-Czerny 1931, Parodi 1937), les résultats qu'elle permet d'obtenir, qui ne sont pas toujours les valeurs cherchées, n'ont été partiellement interprétés que beaucoup plus tard.

La diffusion et l'absorption du rayonnement électromagnétique par des sphères diélectriques dont la taille est très inférieure à la longueur d'onde associée ont d'abord été étudiées par Mie[18] puis par Fröhlich[19]. Celui-ci considère une sphère diélectrique parfaite, de taille très inférieure à la longueur d'onde des vibrations de polarisation du milieu infini correspondant. A l'intérieur de cette sphère, la polarisation est uniforme et sa fréquence est ω_F ; dans le milieu infini, le champ électrique excitateur est celui créé par la polarisation du reste du matériau : la polarisation dans le milieu infini est donc différente de celle d'une petite sphère de ce même matériau, à cette dernière doit alors s'ajouter celle créée par tout le reste du milieu. Les fréquences caractéristiques du milieu infini sont donc différentes de celles d'une petite sphère : si ω_{TO} est la fréquence transverse optique à $\vec{k} = 0$ du milieu infini, ε_o et ε_∞ ses constantes diélectriques, ε_m la constante du milieu entourant la sphère, la relation suivante lie ces quantités à ω_F

$$\omega_F^2 = \omega_{TO}^2 \frac{\varepsilon_o + 2\varepsilon_m}{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m} \qquad (I.1)$$

Ce type de problème est tombé dans l'oubli jusqu'en 1961 environ, où l'on s'est de nouveau intéressé aux conséquences des conditions aux limites périodiques et à la relation de Lyddane-Sachs-Teller. Les recherches dans ce domaine se sont alors orientées suivant deux directions :

a) La dynamique de réseau d'échantillons non infinis : cette hypothèse intervenant dans la manière d'expliciter les conditions aux limites, elle est particulièrement importante dans les cristaux ioniques où les forces coulombiennes sont à longue distance.

Par exemple, Maradudin et Weiss[20] ont appliqué le modèle de Kellerman à une petite sphère de NaCl, en supposant encore des solutions en ondes planes, et des conditions aux limites périodiques. Leur travail utilise les résultats de Cohen et Keffer[21] qui avaient étudié mathématiquement le comportement des sommes de Coulomb en fonction de l'étendue du domaine sur lequel elles sont calculées.

Les fréquences optiques présentent ainsi une variation brutale dans un domaine de valeurs du vecteur d'onde $\vec{k}$ comprises entre 0 et $\frac{1}{R}$ (R étant le rayon de la sphère) : les deux branches optiques (transverse et longitudinale) coalescent à $\vec{k} = 0$ en une valeur intermédiaire entre ω_{TO} et ω_{LO}.

D'une manière analogue, Tong et Maradudin[22] ont calculé la dynamique d'une lame d'halogénure alcalin de 15 couches d'atomes (ce petit nombre d'atomes sans aucune mesure avec la situation réelle est imposé par la taille de la matrice à diagonaliser) ; A.Grimm et al.[23] ont ensuite extrapolé ces résultats à une lame de 100 couches..

Ils calculent alors les courbes de dispersion des modes obtenus, et les coefficients de réflexion et d'absorption de l'échantillon : l'existence d'un pic à ω_{TO}, et d'un autre à ω_{LO} pour des incidences obliques confirme le résultat important de Berreman[24] sur des lames de LiF.

b) Une approche électrodynamique du problème, qui dérive de la théorie donnée par Born et Huang des polaritons dans un cristal ionique. Après un travail de Barron[25], le domaine a été essentiellement exploré par Fuchs et Kliewer[26] et ensuite par Ruppin et Englman[27] qui regroupent dans un article de revue les principaux résultats de cette théorie.

Les deux équations de Born et Huang[28] régissant le mouvement relatif $\vec{W}$ des ions positifs et négatifs en présence d'un champ électrique $\vec{E}$ et d'une polarisation $\vec{P}$, soit

$$\begin{aligned} \vec{W}'' &= b_{11}\vec{W} + b_{12}\vec{E} \\ \vec{P} &= b_{21}\vec{W} + b_{22}\vec{E} \end{aligned} \qquad (I.2)$$

où les b_{ij} sont des coefficients phénoménologiques, doivent être résolues avec l'aide des équations de Maxwell.

Dans un milieu infini, il existe deux types de solutions après élimination de $\vec{W}$, $\vec{H}$ et $\vec{P}$

$$* \quad \overrightarrow{\text{rot}\ \vec{E}} = 0 \quad \text{qui implique} \quad \omega^2 = \frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty}\,\omega_T^2$$

ce sont les ondes longitudinales, de fréquence ω_L liée à ω_T par la relation de Lyddane-Sachs-Teller.

$*$ div $\vec{E} = 0$: ce sont les ondes transverses, pour lesquelles le champ électrique satisfait à l'équation vectorielle de Helmholtz suivante

$$\Delta\vec{E} + \varepsilon(\omega)\,\frac{\omega^2}{c^2}\,\vec{E} = 0 \qquad \text{(I.3)}$$

obtenue par élimination de $\vec{H}$ et $\vec{P}$ des équations de Maxwell. Pour des ondes planes, cette formule conduit immédiatement à la relation de dispersion des polaritons

$$\varepsilon(\omega) = \frac{k^2c^2}{\omega^2} \qquad \text{(I.4)}$$

Dans un cristal fini, une dépendance spatiale de l'onde en $e^{i\vec{k}.\vec{r}}$ dans tout l'espace n'est pas légitime : l'équation de Helmholtz doit être résolue à l'intérieur et à l'extérieur du milieu, avec les constantes diélectriques correspondantes et en respectant les conditions aux limites. Ruppin et Englman[27] ont donné les solutions du système dans les géométries où cela est analytiquement possible, et obtiennent ainsi les expressions des coefficients d'absorption de sphères, cylindres ou films de cristaux diatomiques.

Lorsqu'on ne s'intéresse qu'aux modes de phonons (et non leur couplage avec un champ électromagnétique), une autre approche du problème est possible à partir de l'équation du mouvement relatif $f(\vec{\ell})$ des deux types d'ions (Ruppin et Englman)

$$\mu(\omega^2 - \omega_o^2)\, f_\alpha(\ell) = \sum_{\ell',\beta} \phi^c_{\alpha\beta}(\ell\ell')f_\beta(\ell') \qquad \text{(I.5)}$$

où μ est la masse réduite du système des deux ions.

La partie répulsive à courte distance est décrite par sa contribution ω_o. La somme sur les termes de Coulomb $\phi^c_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ peut être remplacée par une intégrale et $f(\ell)$ par une fonction continue car on s'intéresse aux mouvements de grande longueur d'onde. En appliquant les opérateurs div. et rot., on est alors conduit au système suivant :

$$\begin{aligned}(\omega^2 - \omega_o^2 + \tfrac{4\pi}{3})\ \overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{f}(r) &= 0 \\ (\omega^2 - \omega_o^2 - \tfrac{8\pi}{3})\ \text{div}\ f(\vec{r}) &= 0\end{aligned} \qquad \text{(I.6)}$$

qui, dans un milieu infini, n'admet que deux types de solutions :

. $\text{div}\ f(\vec{r}) = 0$ et $\omega^2 = \omega_o^2 - \frac{4\pi}{3}$: c'est la solution transverse ω_{TO}

. $\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{f}(r) = 0$ et $\omega^2 = \omega_o^2 + \frac{8\pi}{3}$: il s'agit de ω_{LO}

Dans un milieu fini, ces deux solutions ne sont pas les seules car des fonctions de la forme

$$f(\vec{r}) = \overrightarrow{\text{grad}}\ \phi \quad \text{où } \phi \text{ est harmonique,}$$

satisfont simultanément à

$$\text{div}\ f(\vec{r}) = 0 \quad \text{et} \quad \overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{f}(r) = 0$$

Ces ondes sont appelées ondes de surface car leurs fréquences dépendent de la forme du cristal, et leur amplitude de la distance à la surface. Pour des sphères, par exemple, les fréquences des modes de surface ont l'expression suivante

$$\omega_\ell^2 = \omega_{TO}^2\ \frac{\varepsilon_o + \varepsilon_m(1+\ell)\ell}{\varepsilon_\infty + \varepsilon_m(1+\ell)\ell} \qquad \ell = 1,2,3... \qquad \text{(I.7)}$$

Le premier terme est le plus important, il a une amplitude uniforme et une fréquence ω_F.

Les résultats expérimentaux n'ont été confrontés avec la théorie que dans le cas des halogénures alcalins par Martin[29] et Bryksin et al.[30] par exemple.

Un maximum d'absorption se situe effectivement près de la fréquence ω_F, mais de nombreux points de désaccord sont à remarquer :

— La théorie ne prédit pas la structure observée autour de la fréquence ω_F.

— Le maximum d'absorption observé est toujours à une fréquence inférieure à la valeur prédite.

— Il existe un effet dû à la densité des particules.

Genzel et Martin[31] ont repris le problème en incluant l'effet d'interaction des microcristaux : pour cela, ils définissent un champ, une polarisation et une constante diélectrique moyens d'un milieu composite, calculent ainsi cette constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ et en tirent le coefficient d'absorption

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{c} \frac{\mathrm{Im}\{\varepsilon(\omega)\}}{n(\omega)} \qquad (I.8)$$

Leur calcul, appliqué à des microcristaux de MgO, prédit correctement la position du pic d'absorption, mais ne reproduit pas bien la forme du spectre associé.

Comparaison des deux méthodes et leurs limites

Dans leur calcul de dynamique de réseau, par exemple, Maradudin et Weiss utilisent des solutions en ondes planes, ceci est injustifié pour de telles géométries et rend leur calcul invalide dans la région proche du centre de la zone de Brillouin. Genzel et Martin[32] ont aussi calculé directement le coefficient d'absorption de petits cubes de MgO en utilisant l'expression générale de cette quantité en fonction de l'ensemble des vecteurs propres et des fréquences propres du microcristal : la taille de la matrice à diagonaliser les a limités à des échantillons conte-

nant une centaine d'atomes, ce qui n'est pas comparable à la réalité.

Inversement, la théorie électrodynamique néglige la dynamique du réseau, celle-ci n'apparaissant qu'à travers les seuls trois paramètres macroscopiques ε_o, ε_∞ et ω_{TO}. Il est donc logique que la structure satellite du pic à ω_F n'apparaisse pas dans les calculs.

Enfin, aucune des théories précédentes ne tient compte d'éventuelles variations des constantes de force à la surface de l'échantillon : il est en effet vraisemblable qu'une telle perturbation doive apparaître, et entraîne un couplage des modes de vibration du cristal de la même manière qu'une impureté dans un solide ionique révèle l'ensemble du spectre de phonons dans ce solide. Martin[33] a déjà introduit une perturbation de surface dans un calcul où le coefficient d'absorption n'est finalement pas calculé, et enfin Maradudin et al. (Sol.Stat.Phys.) ont utilisé le formalisme des fonctions de Green dans le cas d'un film où la surface est considérée comme un défaut ; le calcul, appliqué uniquement au cas de réseaux monoatomiques, permet de retrouver les relations de dispersion de Rayleigh.

Notre calcul s'applique à des géométries simples d'échantillons d'halogénures alcalins : nous calculons le coefficient d'absorption en utilisant la fonction de Green d'un microcristal perturbé par la variation des constantes de force à la surface. L'introduction de cette perturbation permet d'utiliser encore des ondes planes comme solutions de la dynamique du microcristal, les fonctions propres étant en réalité des combinaisons de ces vecteurs de base. L'interaction entre particules est prise en compte par l'utilisation d'une fréquence de résonance du microcristal idéal (non perturbé en surface) mais qui est soumis à l'influence électrodynamique de ses voisins comme dans le calcul de Genzel et Martin.

o o
o

C H A P I T R E II

ETUDE EXPERIMENTALE DU SPECTRE IR DE $Ca(OH)_2$

Après avoir décrit l'appareillage et les diverses techniques utilisées, nous comparerons nos résultats avec ceux déjà connus dans le domaine de fréquence 4000-2000 cm^{-1}. Une troisième partie sera consacrée aux résultats expérimentaux obtenus à plus basse fréquence (700-200 cm^{-1}), la justification de ces recherches apparaissant clairement dans le modèle théorique. Dans un dernier paragraphe enfin, un certain nombre d'expériences concernant la première phase d'hydratation de l'oxyde de calcium sera présenté.

1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

a) Spectromètre infrarouge

Nous avons utilisé dans toutes nos expériences le spectromètre infrarouge Coderg, type SV, dont le schéma de principe est décrit dans la fig.2. C'est un appareil à réseaux de type Czerny Turner, monofaisceau de conception modulaire, chacune des parties indépendantes ayant une fonction particulière, ce qui donne à l'ensemble une certaine souplesse d'utilisation. L'ensemble de l'optique travaille sous vide pour éviter l'absorption due à la vapeur d'eau et au gaz carbonique atmosphérique : un pompage primaire est suffisant, sauf dans la platine de travail.lorsqu'un vide cryogénique est nécessaire : dans ce cas,
des fenêtres en KBr ou en polyéthylène isolent cette enceinte du reste du spectrophotomètre. La source utilisée est soit un globar (en dessous de 50 µ) soit une lampe à vapeur de mercure haute

Fig. 2 Schéma de principe du spectromètre infrarouge.

S : Bloc source

s : source (globar ou lampe Hg)

t : filtres par transmission

M : Monochromateur

f : fentes

R : réseau

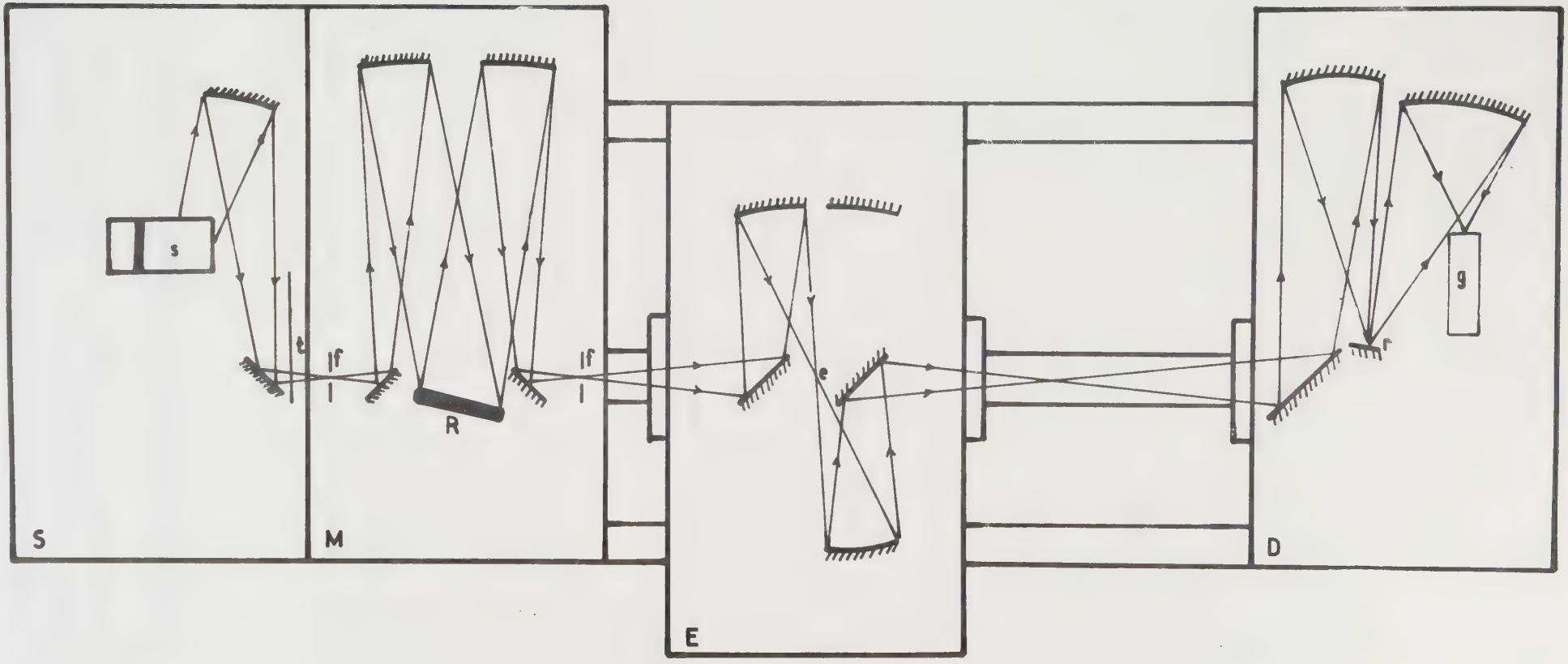
E : Platine de travail

e : emplacement de l'échantillon

D : Platine détection

r : emplacement des filtres par réflexion ou de la cellule PbS

g : cellule de Golay


s
t
If
I
R
If
I
e
r
g
S
M
E
D

pression, et le détecteur une cellule de Golay équipée d'une fenêtre en KBr ou en diamant. Cet appareil nous permet d'explorer le domaine compris entre 5000 et 75 cm^{-1} avec une gamme de réseaux allant de 300 à 10 traits/mm ; cette étude ne peut cependant pas être faite de manière continue car le changement de réseau et la modification du dispositif de filtrage ne sont pas automatiques. Dans tout le domaine, la résolution est de l'ordre de 1 cm^{-1}, mais dépend bien entendu du coefficient d'absorption de l'échantillon. Le calibrage en fréquence peut s'effectuer, d'une manière rapide, à l'aide de tables d'étalonnage ; pour obtenir plus de précision, il est préférable d'opérer par comparaison avec les spectres bien connus de la vapeur d'eau ou du gaz carbonique.

L'utilisation de ce spectromètre dans l'infrarouge lointain n'était pas prévue à l'origine, et l'appareil manque donc de dispositifs de filtrage par réflexion : nous avons pour cela monté des lames de cristaux ioniques convenables sur des supports analogues à ceux d'un miroir du spectromètre : ceci nécessite évidemment un certain nombre de manipulations lorsqu'on change de domaine de fréquence.

Enfin, tout changement de réseau implique un nouveau réglage de celui-ci car la méthode de fixation n'est pas très fidèle. Nous avons donc modifié le système de positionnement du support qui permet maintenant d'ajuster la verticalité des traits du réseau sans avoir à le déplacer à chaque étape. Il est apparu enfin que le fonctionnement de certains appareillages électromécaniques annexes introduisaient des parasites : nous les avons donc modifiés ou supprimés.

b) Système cryogénique et appareillage annexe

Nous avons utilisé deux cryostats différents : un cryostat à hélium à température variable entre 4°K et 300°K, et un cryostat à azote équipé d'un four, permettant ainsi des expériences entre 77°K et 700°K.

α) Le cryostat à hélium

Cet appareil a été construit en collaboration avec les laboratoires de recherches de la Radiotechnique. Un schéma en est donné dans la fig.3. Il se compose de trois vases : un vase annulaire extérieur contenant l'azote liquide, un vase annulaire intermédiaire qui sert de réserve d'hélium liquide, où se fait le transfert, et un vase cylindrique central, dont l'extrémité constitue la tête de cryostat porte échantillon.

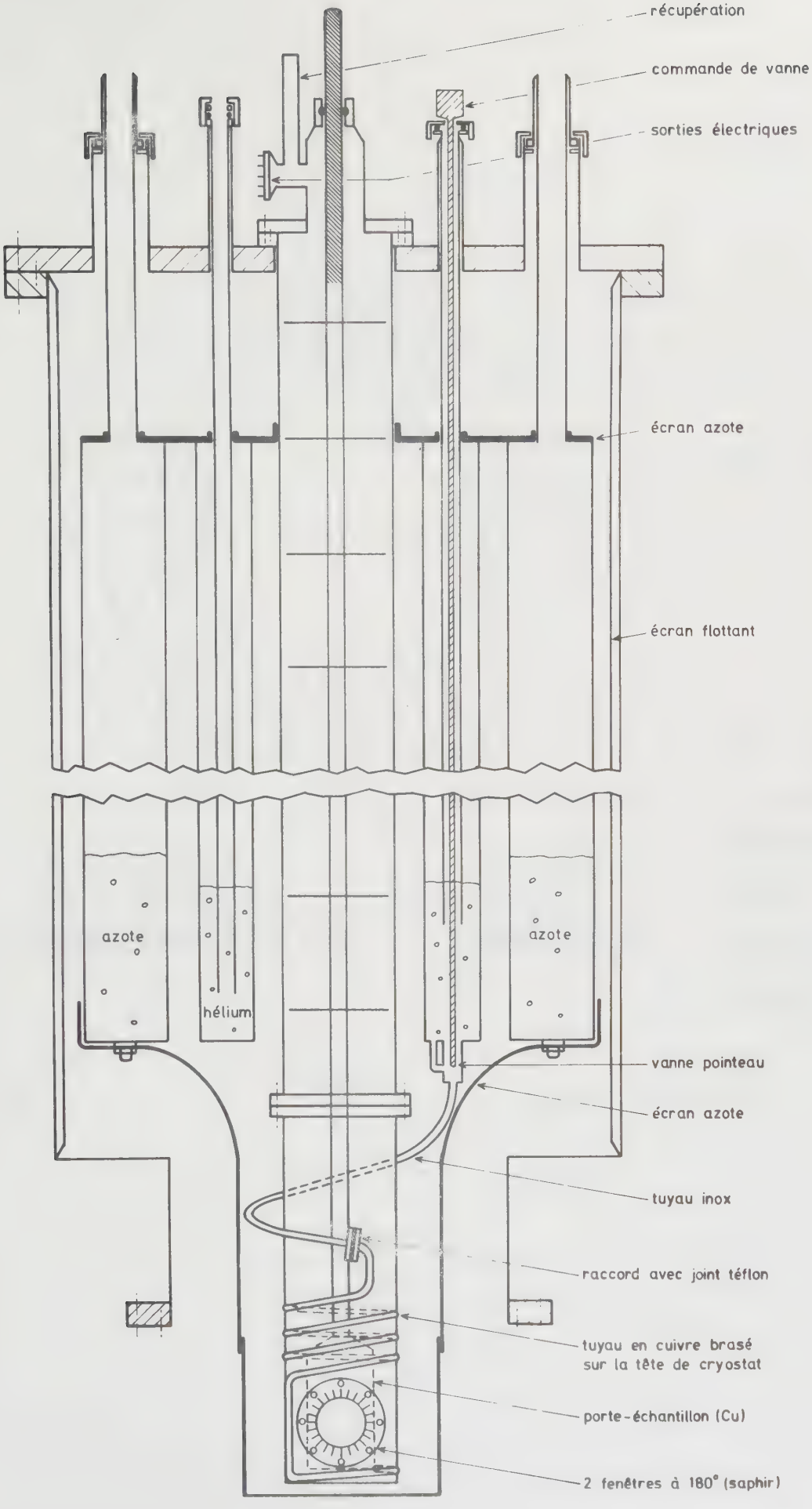
L'hélium passe de la réserve au vase central à travers un tube capillaire, et son débit peut être contrôlé de deux manières : d'une part grâce à une vanne à aiguille, d'autre part par la surpression de gaz que l'on peut imposer au-dessus de la réserve en fermant plus ou moins la récupération d'hélium. Le capillaire s'enroule plusieurs fois autour de la tête de cryostat avant de pénétrer à l'intérieur ; l'ensemble de l'appareil autour de l'échantillon a ainsi une température bien homogène, ce qui contribue favorablement à la stabilité de celle de l'échantillon. La tête de cryostat est amovible sans avoir à démonter la vanne aiguille car le capillaire est divisé en deux parties.

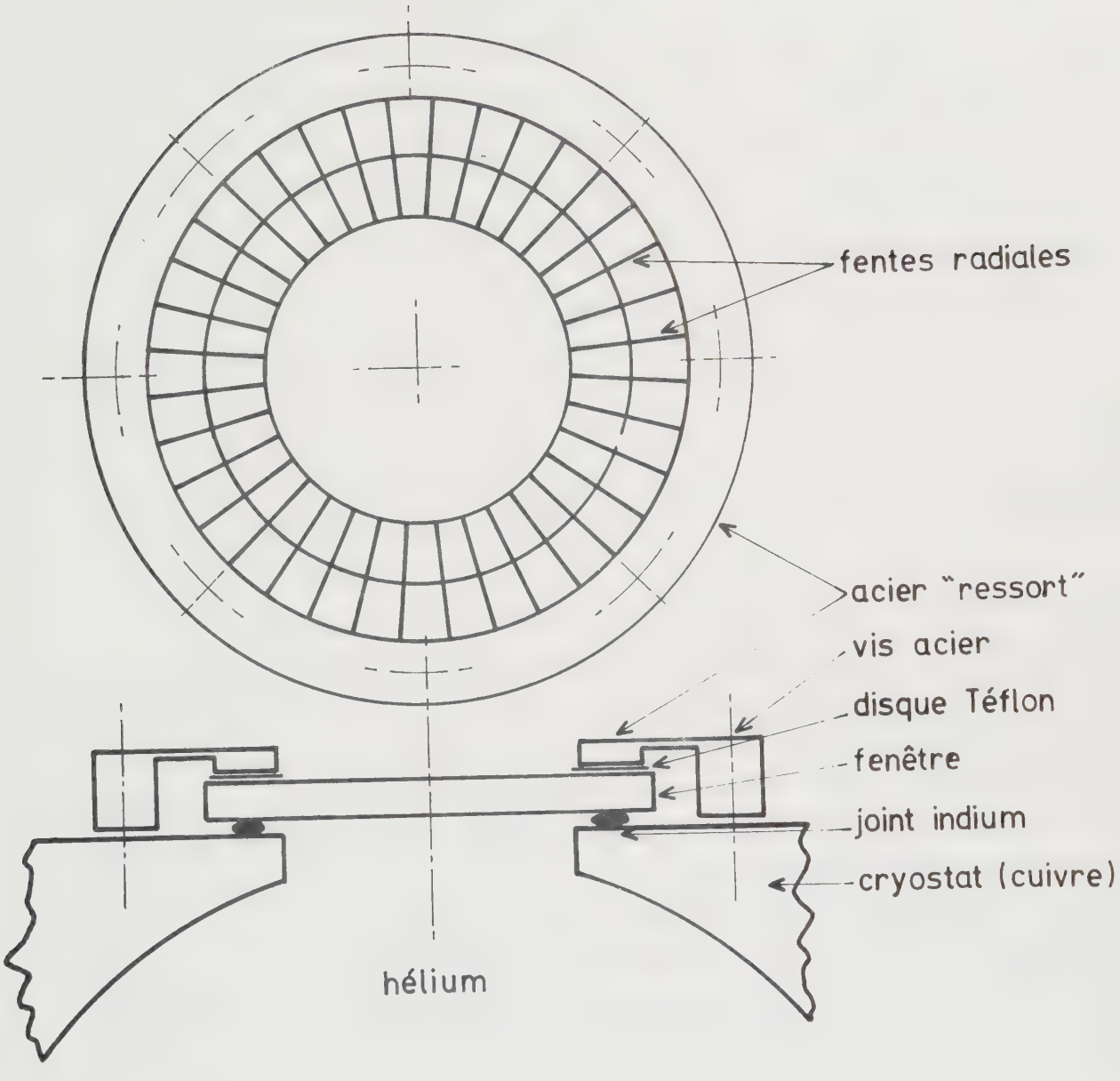
L'échantillon est ainsi directement dans le gaz cryogénique et sa température peut être très bien connue ; un des avantages de ce système réside dans le fait que le porte échantillon peut être retiré du cryostat alors que celui-ci est plein d'hélium liquide. En maintenant dans le vase central un courant d'hélium suffisant pour éviter que de l'air ne pénètre, on peut donc changer plusieurs fois d'échantillon pendant le même transfert.

Un tel système nécessite cependant des fenêtres froides, c'est-à-dire étanches à un vide secondaire à la température de l'hélium liquide. Nous avons utilisé ici une solution avec un point d'indium, qui est décrite dans la fig.4. Contrairement au montage habituel avec joint d'indium, les vis de serrage ne sont pas en laiton mais en acier, la compensation des contractions thermiques se faisant par élasticité de l'anneau de serrage. Alors qu'il n'y a pas beaucoup de problème en optique visible, le choix des fenêtres est délicat en infrarouge. Les solides ioniques

Fig. 3 Plan du cryostat à Hélium

Fig. 4 Schéma de principe du montage des fenêtres froides


récupération
commande de vanne
sorties électriques
écran azote
écran flottant
azote
hélium
azote
vanne pointeau
écran azote
tuyau inox
raccord avec joint téflon
tuyau en cuivre brasé
sur la tête de cryostat
porte-échantillon (Cu)
2 fenêtres à 180° (saphir)


fentes radiales
acier "ressort"
vis acier
disque Téflon
fenêtre
joint indium
cryostat (cuivre)
hélium

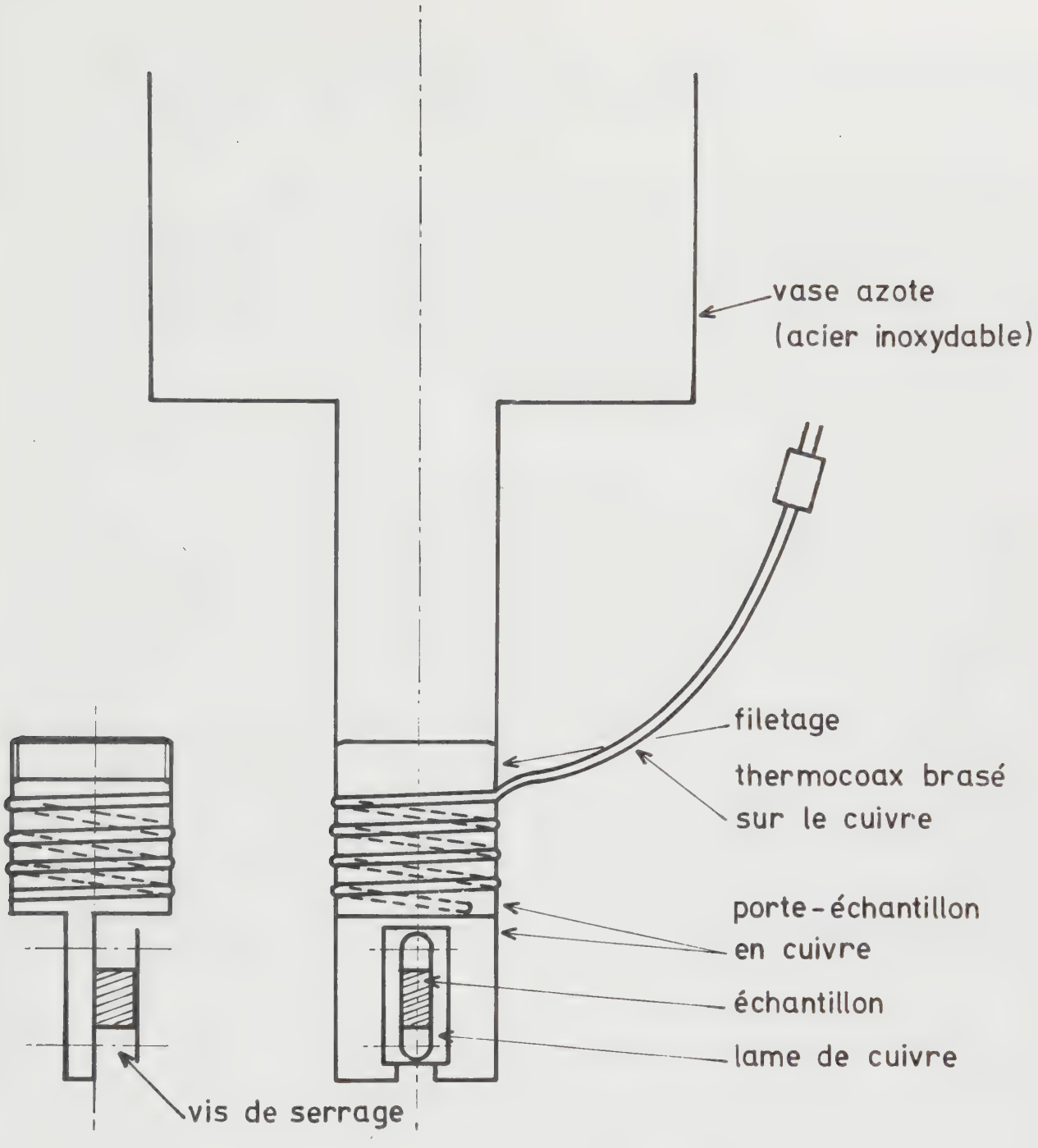
tels que le KBr sont inutilisables car ils se clivent trop facilement, et d'autres matériaux plus solides comme le quartz n'ont pas une aussi bonne transmission. Nous avions besoin de fenêtres transparentes de 4000 à 2000 cm^{-1} pour les mesures sur $Ca(OH)_2$; nous avons donc utilisé du saphir fourni par la société "Le Rubis synthétique des Alpes". Ces fenêtres, à la température de l'hélium liquide, sont transparentes du visible à 2000 cm^{-1}, et ensuite de nouveau à partir de 350 cm^{-1} vers le lointain IR ; les qualités de transparence à basse fréquence sont très affectées par la montée de la température, ce qui n'est pas le cas de la transmission à haute fréquence. Les fenêtres montées de cette façon ont subi déjà plusieurs dizaines de cycles thermiques entre 4°K et la température ordinaire sans que leurs performances en soient affectées, tant en ce qui concerne leur transmission que leur étanchéité.

Le contrôle de la température est obtenu en agissant sur 3 réglages : la pression d'hélium au-dessus du vase annulaire de transfert, le débit à travers la vanne et la puissance de chauffage d'un fil résistant (une dizaine de watts au maximum) collé autour de la tête de cryostat. Bien qu'il soit difficile de programmer exactement la variation de température, il est néanmoins très aisé et rapide de maintenir cette température stable à 1/4 de degré près pendant un intervalle de temps largement suffisant pour nos expériences sans dispositif particulier de régulation. Un thermocouple chromel-AuFe mesure la température de l'échantillon par rapport à celle du bain d'hélium liquide du vase annulaire ; sa f.e.m. est obtenue directement à partir d'un microvoltmètre digital.

La capacité du vase He est d'environ 4 l, et la consommation de 200 l de gaz par heure à 4,2°K permet une autonomie de 12 h dans le meilleur des cas.

Ce cryostat de gros volume a l'inconvénient de ne se refroidir que lentement ; un intervalle d'une dizaine d'heures est nécessaire entre le premier remplissage d'azote et le transfert d'hélium pour que celui-ci puisse se faire sans une consommation démesurée. Cet ennui est compensé par la possibilité de pouvoir

Fig. 5 Tête du cryostat à azote


vase azote
(acier inoxydable)
filetage
thermocoax brasé
sur le cuivre
porte-échantillon
en cuivre
échantillon
lame de cuivre
vis de serrage

faire plusieurs expériences sans nouveau transfert, en maintenant l'ensemble à basse température d'un jour sur l'autre avec l'azote liquide.

La tête du cryostat, amovible, peut être remplacée par un autre modèle où l'échantillon est dans le vide, collé à un doigt froid dont la température peut également varier. Les problèmes de transparence des fenêtres ont disparu, mais aussi la possibilité de changement rapide d'échantillon.

β) Cryostat à azote

Un certain nombre d'expériences ne nécessitaient pas l'utilisation du cryostat à hélium, et nous voulions pouvoir chauffer les échantillons jusqu'à environ 500°C sans avoir à les manipuler. Nous avons donc mis au point, à partir du modèle commercial de la Coderg, le cryostat à azote de la fig.5.

Le porte-échantillon en cuivre , en contact avec une résistance chauffante "Thermocoax" est vissé à la base du vase à azote, constitué d'un tube mince d'acier inoxydable d'environ 5 cm de longueur. Lorsque le cryostat est plein d'azote, celui-ci est en contact direct avec le porte échantillon ; par contre, lorsqu'on utilise la résistance chauffante, le tube d'acier mauvais conducteur protège le reste du cryostat de l'élévation de température.

La température, mesurée par un thermocouple chromel-alumel, peut être stabilisée à $\frac{1}{2}$ degré près entre 77°K et 550°C. Dans l'intervalle -100°C -0°C l'ébullition très rapide de l'azote dans le vase introduit des vibrations qui diminuent le rapport signal/bruit.

γ) Appareillage annexe. Préparation des échantillons

Nous avons travaillé sur des échantillons d'oxyde de calcium hydraté ; cette hydratation se produit naturellement au contact de l'air, mais la reproductibilité des résultats obtenus ne peut être assurée que si le degré d'hygrométrie reste constant. Nous avons donc utilisé une méthode beaucoup plus rapide : le paralléⁱ-

Fig. 6 Photo, au microscope électronique à balayage, des échantillons de $Ca(OH)_2$ à la surface de l'oxyde

lépipède de CaO clivé est maintenu dans une petite nacelle à 1 cm au-dessus d'une surface d'eau distillée dans une éprouvette portée à 90°C ; nous sommes ainsi sûrs d'avoir des conditions stables d'hygrométrie et de température. Une fois hydratés, les échantillons sont maintenus sous vide dans le spectromètre.

A partir d'une durée de traitement de l'ordre d'un quart d'heure, des microcristaux de $Ca(OH)_2$ apparaissent à la surface, dont la taille et la densité varient avec la longueur de l'hydratation. Un résultat caractéristique est celui montré dans la fig. 6, qui est une photo prise au microscope électronique à balayage par Jouffrey, au laboratoire de l'ONERA. On constate clairement que les cristaux cristallisent dans la structure hexagonale, la taille des plus gros étant d'environ 5 µ. Leur axe c est en moyenne orienté perpendiculairement à la surface de CaO, et ils présentent un désordre de rotation autour de cet axe.

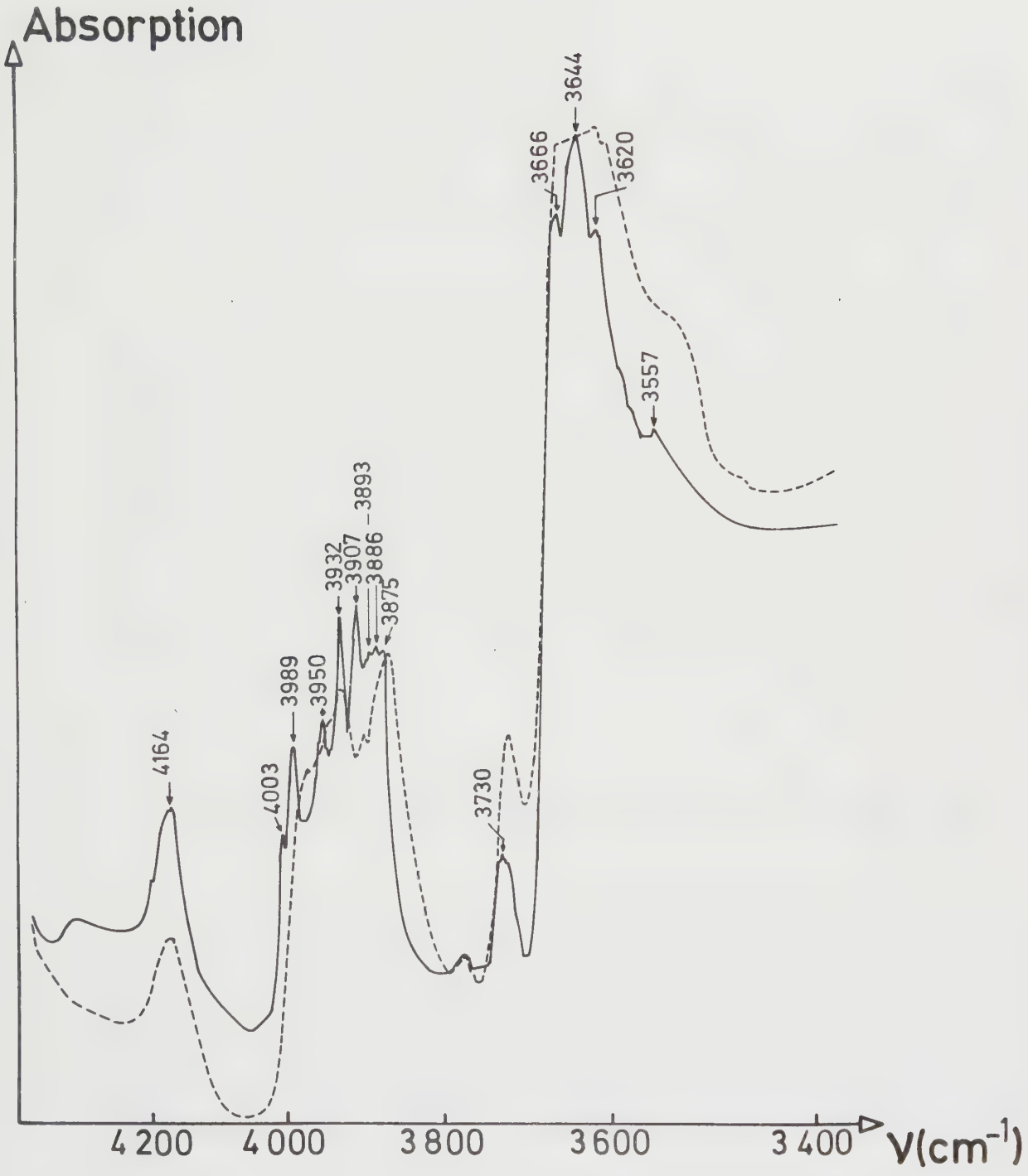
2. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REGION VOISINE DE 3600 cm^{-1}

Un échantillon de CaO étudié immédiatement après clivage, avec une exposition à l'air de quelques minutes, présente une raie d'absorption fine à 3639 cm^{-1} (à la température ambiante), qui se déplace jusqu'à 3644 cm^{-1} lorsque la température du cristal est amenée à 77°K. L'étude du comportement de cette raie est exposée au paragraphe 4 de ce chapitre ; pour le moment nous nous intéressons au stade suivant de l'hydratation, après environ une vingtaine de minutes de traitement.

A température ordinaire, deux groupes de raies satellites apparaissent alors de chaque côté de la raie à 3644 cm^{-1}. Leur intensité augmente avec le temps d'hydratation, et la fig.7 présente une comparaison entre les spectres obtenus à 300°K et 10°K ; le côté haute énergie est seul représenté ; au-dessous de 77°K, le côté basse énergie a complètement disparu. Ce résultat est très similaire à ceux déjà obtenus dans la littérature, malgré certaines légères différences : la position des satellites du côté haute

Fig. 7 Spectre autour de 3600 cm^{-1} : effet de la température

- pointillé : température ambiante
- trait plein : environ 10°K


Absorption
4164
4003
3989
3950
3932
3907
3893
3886
3875
3730
3666
3644
3620
3557
4 200
4 000
3 800
3 600
3 400
ν(cm⁻¹)

énergie de la raie OH^- est en accord avec les précédentes mesures [3,4], mais des différences d'intensités relatives apparaissent : par exemple, la raie à 3730 cm^{-1} est moins intense dans nos expériences. A 300°K, la raie centrale est beaucoup plus large et intense que dans les monocristaux, et elle se décompose en 3 raies à 10°K : 3666, 3644 et 3620 cm^{-1}. Enfin, bien que le côté basse énergie présente la décroissance d'intensité habituelle avec la température, il est beaucoup moins détaillé.

Ces différences (fig.8) peuvent être expliquées par la structure des échantillons étudiés : nous utilisons des microcristaux, et effectivement nos spectres sont plus proches des résultats obtenus par Oehler sur des poudres de $Ca(OH)_2$ dans du polyéthylène. L'existence de 2 raies autour du mode OH procède de la même analyse : c'est sans aucun doute une conséquence de la non-observation des règles de sélection due à la petite taille des cristaux, et à des contraintes internes qui peuvent y naître. Remarquons que 3620 cm^{-1} est la fréquence du mode OH^- actif en Raman.

3. RECHERCHE DES FREQUENCES DES VIBRATIONS FONDAMENTALES

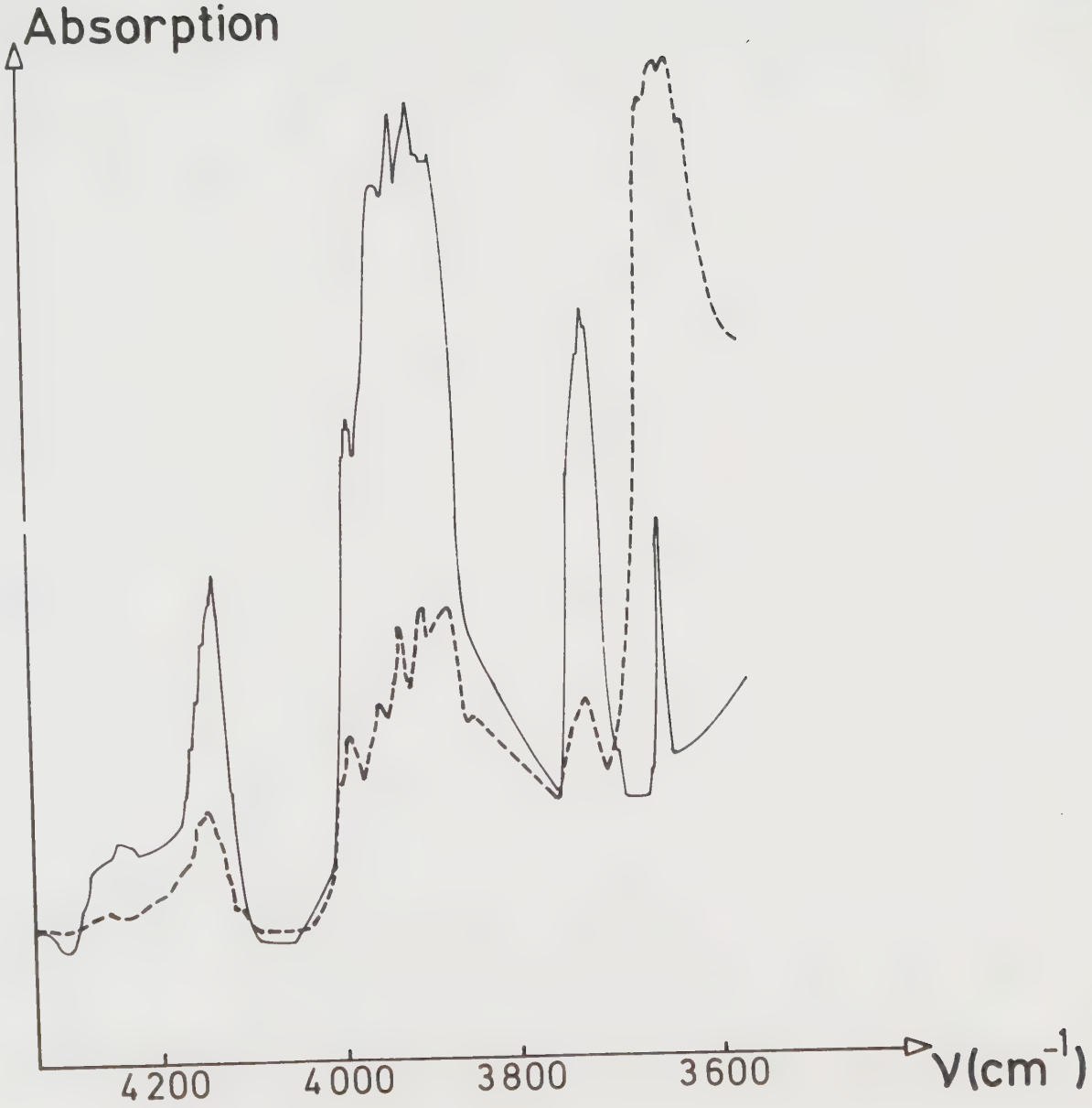
Nous avons signalé en introduction la difficulté d'obtenir des informations sur les phonons de l'hydroxyde de calcium en spectroscopie infrarouge. $Ca(OH)_2$ cristallise dans le groupe d'espace D^3_{3d} et sa cellule unité contient 5 atomes par maille (voir fig.1). Au centre de la zone de Brillouin, il y a donc 12 modes optiques que la théorie des groupes classe de la manière suivante :

$$A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + A_{2u} + 2E_g + 2E_u$$

Les modes pairs sont actifs en spectrométrie Raman, les modes impairs en infrarouge.

A_{1g} et A_{1u} sont les vibrations linéaires de l'hydrogène par rapport à l'oxygène, à 3618 et 3644 cm^{-1}. Cette division en

Fig. 8 Absorption comparée autour de 3600 cm^{-1} d'un monocristal dont l'axe C est parallèle au faisceau (trait plein) et de nos échantillons microcristallins (pointillés)


Absorption
4200
4000
3800
3600
ν(cm⁻¹)

deux modes de vibration pair et impair provient de l'existence de deux groupes OH^- dans la cellule unité et de leur couplage. Les autres modes sont supposés être à plus basse fréquence car ils concernent, soit l'ion Ca^{++}, soit des mouvements de l'ion OH^- considéré comme un tout (libration + vibration).

Des expériences ne peuvent donc se faire, en absorption infrarouge, que sur des poudres dispersées dans une matrice transparente : c'est la méthode utilisée par Oehler.

Nous avons également étudié l'absorption de microcristaux mais par une technique expérimentale différente. En effet, les microcristaux que nous étudions sont à la surface d'une lame d'oxyde de calcium. Comme tous les cristaux ioniques, CaO présente, entre les fréquences ω_{TO} et ω_{LO}, un coefficient de réflexion très élevé (de l'ordre de 90 %), et pratiquement constant ; poour CaO, ce domaine s'étend de 300 à 600 cm^{-1} et une étude complète en a été faite par Jacobson et Nixon[34]. Nous pouvons donc obtenir directement le coefficient d'absorption des microcristaux de $Ca(OH)_2$ en comparant la réflexion d'une surface de CaO hydratée à celle d'un échantillon non hydraté. La minceur de la couche de $Ca(OH)_2$ à la surface élude la difficulté due à la forte absorption du matériau, et nous avons vérifié dans chaque expérience que la réflexion de l'échantillon non hydraté est conforme aux résultats de Jacobson et Nixon. Le rayonnement réfléchi par les microcristaux de $Ca(OH)_2$ n'augmente pas notablement le signal observé car nous avons vu qu'il existait une légère désorientation des axes c par rapport au substrat : nous obtenons donc la somme réflexion + absorption.

Les résultats sont reportés sur la fig.9, qui donne le rapport entre la réflexion d'un échantillon hydraté et celle d'une lame de CaO non hydratée ; ces deux spectres sont pris à la température de 77°K et des raies d'absorption à 312, 345 et 540 cm^{-1} apparaissent. Un échantillon légèrement hydraté donne seulement une absorption à 550 cm^{-1} qui augmente d'intensité avec l'hydratation comme le fait la bande satellite de la vibration OH. Ceci, joint à l'existence de cette fréquence dans les résultats de Buchanan, ainsi que de Safford, nous conduit à retenir, avec

TABLE I

Auteur	Fréquences (cm^{-1})	Symétries
Oehler et Günthard (absorption IR sur des échantillons pulvérisés)	321 421 302	A_{2u} E_u E_u
Buchanan-Caspers-Murphy (absorption IR sur des échantillons pulvérisés)	315 390 540	
Wilkinson (Réflexion IR sur des monocristaux)	288 373 334	$E_u(T)$ $E_u(R)$ $A_2u(T)$
Safford-Brajovic-Boutin (diffusion de neutrons lents)	247 316 540	
Nos résultats	540 345 312	$E_u(R)$ A_{2u} $E_u(T)$

312 et 345 la valeur de 540 cm^{-1} comme celle d'une vibration fondamentale de nos échantillons. Nous ne pouvons pas obtenir les symétries des vibrations correspondantes car aucune expérience de polarisation n'est possible sur des microcristaux désorientés.

Une légère décroissance de la transmission apparaît aussi à 385 cm^{-1}. Nous verrons dans la discussion du chapitre suivant comment interpréter ce résultat par rapport aux trois autres fréquences d'absorption.

4. ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA RAIE OH^- AU DEBUT DE L'HYDRATATION

Nous avons vu au début de ce chapitre que le premier stade de l'hydratation de l'oxyde consiste en l'apparition d'une raie relativement fine à 3639 cm^{-1}, liée à la vibration linéaire du groupe OH^-.

Cette raie subit des modifications en fonction, d'une part de la température, d'autre part du temps d'hydratation.

α) Comportement en fonction du temps d'hydratation

Les mesures ont été faites à température ordinaire ; l'échantillon est hydraté par la méthode décrite plus haut, et un intervalle de moins de une minute s'écoule entre le moment où il est retiré du bain-marie et celui où le vide est fait dans le spectromètre. Nous pensons que l'évolution qu'il a pu subir pendant cette manipulation est négligeable.

La variation de la largeur à mi-hauteur Δ en fonction du temps d'hydratation est décrite dans la fig.10 : cette variation est linéaire en échelle semi-logarithmique jusqu'à environ 8 mn de traitement ; à partir de ce moment-là, les points expérimentaux s'écartent de la droite. Ce moment correspond à l'apparition de chaque côté de la raie OH^- des deux raies satellites à 3666 et 3620 cm^{-1} signalées précédemment : une mesure de la largeur à

Fig. 9 Absorption de $Ca(OH)_2$ dans le domaine des basses fréquences

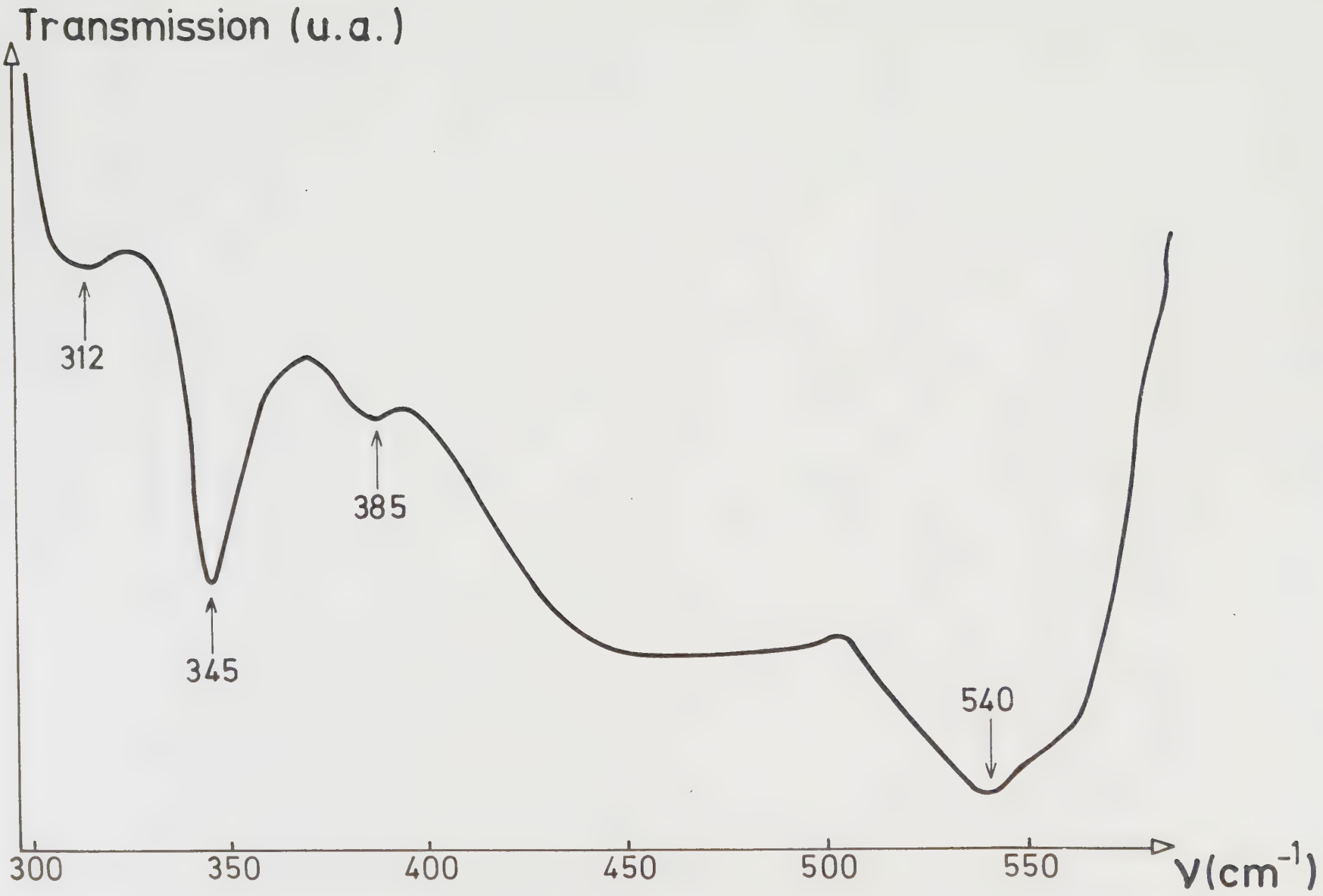


Fig. 3

mi-hauteur Δ est nécessairement perturbée. Les groupes de raies satellites plus éloignés n'ont pas encore apparu à ce stade.

β) Comportement en fonction de la température

Nous avons étudié la variation avec la température, entre 77°K et 300°C, de la largeur à mi-hauteur et de la position de la raie OH^- pour deux durées d'hydratation faibles.

Les résultats sont décrits par les fig.11 et 12.

Les points décrivant la largeur à mi-hauteur se rassemblent dans les deux cas autour de la courbe d'équation

$$\Delta = \Delta_o \left[\coth \frac{\hbar\omega}{2kT}\right]^{1/2}$$

avec $\Delta_o = 8\ cm^{-1}$, $\hbar\omega = 220\ cm^{-1}$.

Cete loi de variation peut paraître assez surprenante car elle ressemble à l'élargissement d'une bande optique large, c'est-à-dire l'enveloppe des raies à 1, 2,...n phonons, pondérées par leur probabilité respective, d'une transition électronique d'impureté couplée avec le réseau. Il eut paru plus logique d'obtenir une variation du type de celle des raies à zéro phonon, car nous sommes en présence de la vibration très localisée d'un groupe OH^-.

Hughes[35] a montré que le comportement d'un mode de vibration localisé et celui d'une transition électronique à zéro phonon étaient identiques à deux conditions : que la fréquence de la vibration soit très supérieure à celle des phonons du réseau avec lesquels elle peut se coupler, et que ce couplage anharmonique soit de la forme BQ^2X, où Q est la coordonnée normale du mode localisé, X une combinaison des coordonnées normales des phonons du cristal. La largeur à mi-hauteur de la raie suit alors la loi (Maradudin[36])

$$\Gamma \propto \int_o^{\omega_L} \omega^2 g^2(\omega) n(\omega) \{n(\omega) + 1\} d\omega$$

où ω_L est la fréquence maximum du spectre de phonons

$g(\omega)$ la densité d'états du cristal perturbé

$n(\omega)$ le nombre d'occupation de phonons.

Γ varie donc comme T^2 à haute température, et comme T^7 à très basse température, ce qui correspond à un comportement très différent de celui que nous observons.

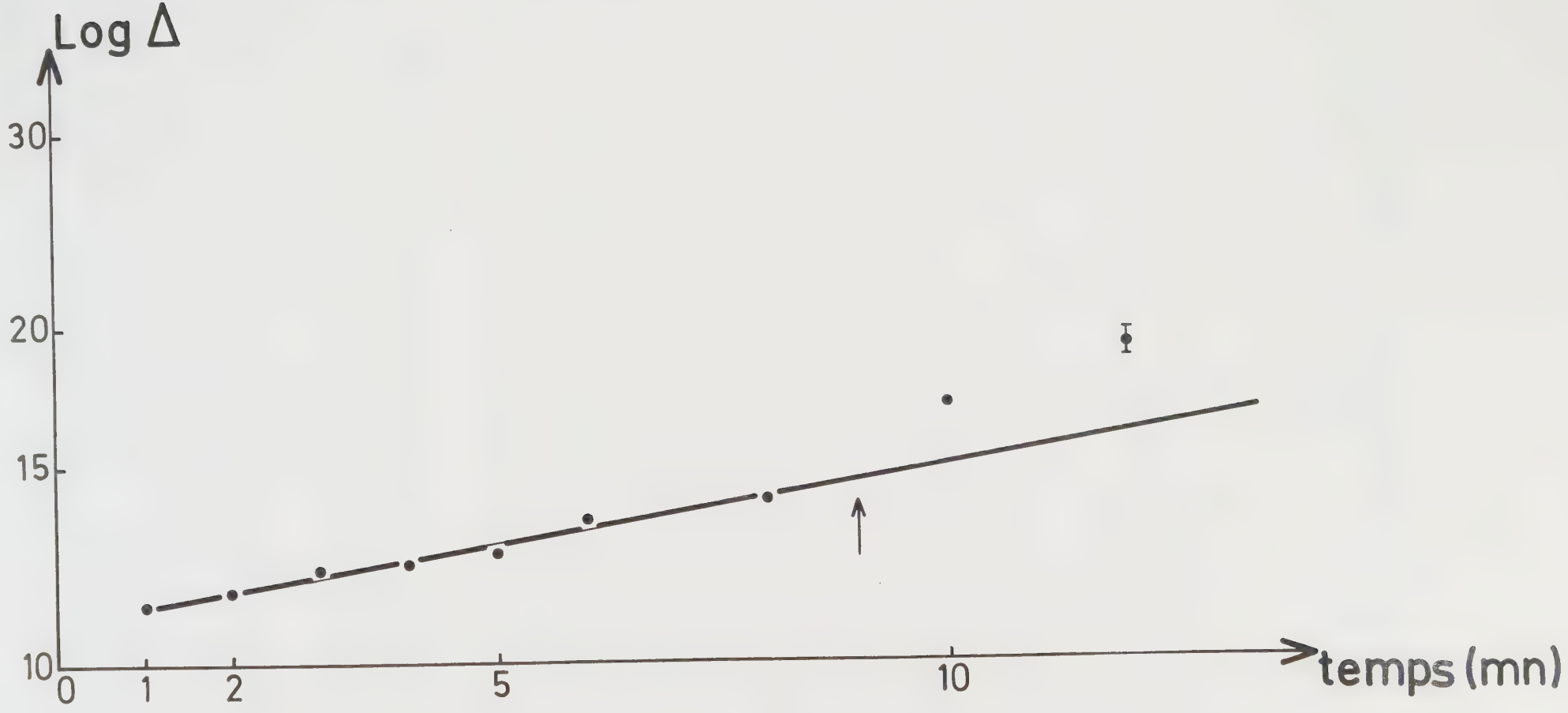
Cependant, plusieurs raisons permettent de penser que la comparaison précédente n'est pas légitime : si la fréquence de la vibration (3644 cm^{-1}) est effectivement beaucoup plus haute que celle du mouvement auquel elle peut se coupler (la libration de OH^-, de fréquence inférieure à 500 cm^{-1}), nous ne connaissons pas le type de couplage des deux phénomènes. De plus, les groupes hydroxyle étant à la surface de l'échantillon, l'anharmonicité de la libration doit être très grande. Une analogie avec le problème de Huang-Rhys était donc difficile à faire en dépit de certaines ressemblances de principe.

La variation de la position de la raie, linéaire dans un large domaine de température, présente une saturation aux environs de 77°K : la courbe n'est pas absolument indépendante du stade d'hydratation de l'échantillon, contrairement à la largeur de la raie : la courbe représentant le déplacement du maximum d'absorption lorsque l'hydratation a été plus importante est du même type, avec une légère translation vers les hautes fréquences. En effet, la première apparition de la vibration OH^- est à 3639 cm^{-1} à température ordinaire et cette position dérive jusqu'à 3644 cm^{-1} lorsque des microcristaux de $Ca(OH)_2$ sont formés : ce déplacement traduit les modifications d'environnement du groupe OH^- au fur et à mesure de l'hydratation.

γ) Comportement en fonction des recuits à haute température

Le comportement décrit précédemment ne peut être étudié que jusqu'à 300°C ; en effet, à cette température là, la raie de vibration OH disparaît. Il se produit alors un processus de

Fig. 10 Variation de la largeur du pic central (vibration linéaire de OH^-) en fonction du temps d'hydratation. La flèche indique l'instant d'apparition des deux raies satellites à 3620 et 3666 cm^{-1}


Log Δ
30
20
15
10
0
1
2
5
10
temps (mn)

dehydroxylation qui a déjà été étudié sur d'autres supports tels que l'alumine (Little[37]) : une molécule d'eau disparait entre deux groupes OH^- voisins par la réaction

$$OH^- + OH^- \rightarrow O^{--} + H_2O$$

jusqu'à ce qu'il n'existe plus de groupes hydroxyles adjacents. Le phénomène ne peut alors se poursuivre que grâce à la migration de OH^- à la surface de l'échantillon.

Nous avons alors étudié un échantillon plus fortement hydraté (20 mn) dans lequel les deux raies satellites à 3666 et 3620 cm^{-1} sont présentes. Ce spectre disparaît à environ 340°C. L'échantillon est alors laissé à température ordinaire, sous vide primaire, pendant 10 h : il réapparaît un spectre différent du précédent, constitué de deux raies à 3659 et 3647 cm^{-1} (à température ordinaire) ou bien 3666 et 3651 (à 77°K), de beaucoup moins grande intensité. Ce spectre disparaît à environ 320°C, mais une exposition à l'air de 1 mn à 100°C le fait réapparaître ; par contre, en utilisant la méthode d'hydratation dans la vapeur d'eau, on peut réobtenir le spectre du début, avec comme seule différence une plus grande vitesse de réaction. Ce spectre s'élimine par recuit à une température légèrement plus haute que précédemment, et les deux raies à 3659 et 3647 cm^{-1} apparaissent à nouveau après un séjour de 10 h sous vide, à température ordinaire, dans le spectromètre.

Ces expériences semblent faire apparaître l'existence de plusieurs modes de fixation des groupes hydroxyle sur la surface de l'oxyde, ce qui a été déjà signalé par Peri[38] dans le cas de groupes hydroxyles adsorbés par l'alumine.

Il paraît difficile de vouloir extraire de ces résultats des conclusions précises sur le comportement d'ions hydroxyles à la surface de l'échantillon : en effet, la méthode d'hydratation, si elle permet d'obtenir des microcristaux de $Ca(OH)_2$ de manière reproductible, est trop grossière pour que l'on puisse considérer que l'état de surface en début de traitement est correctement défini, étant donnée la réactivité de l'oxyde.

Il faudrait donc maintenir constamment l'échantillon dans une atmosphère contrôlée après clivage sous ultra-vide pour éviter la contamination de la surface, mais aussi utiliser des techniques de réflexion multiple sur deux échantillons parallèles pour augmenter la sensibilité de la mesure.

Nous pouvons ici seulement conclure à la possibilité d'observer des groupes hydroxyles isolés ou des germes de cristallisation de $Ca(OH)_2$, avec un passage continu vers l'existence de microcristaux d'hydroxyde en fonction de l'exposition à la vapeur d'eau.

o o
o

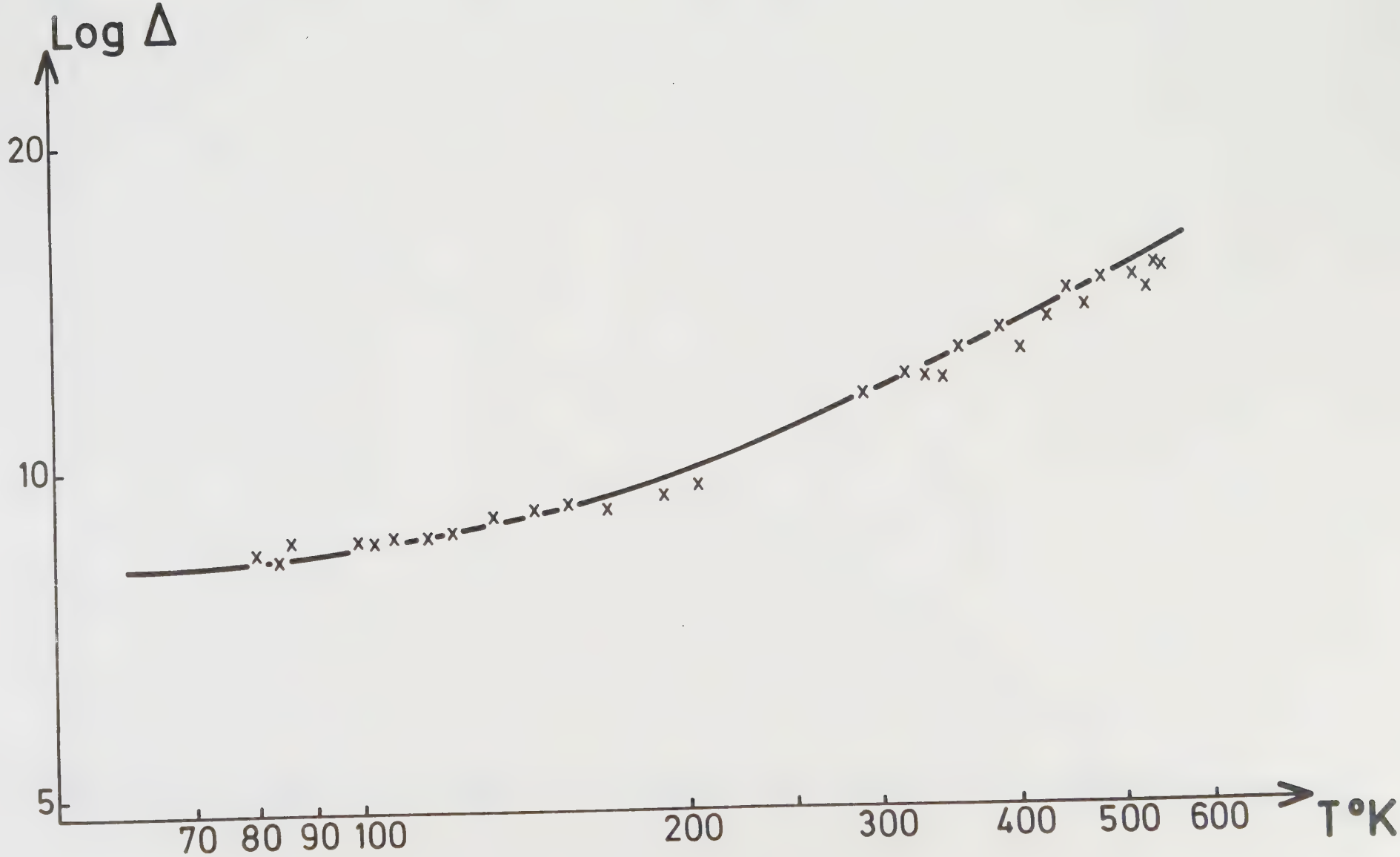
Fig. 11 Variation de la largeur de la raie OH^- isolée en fonction de la température. La courbe en trait plein représente la fonction

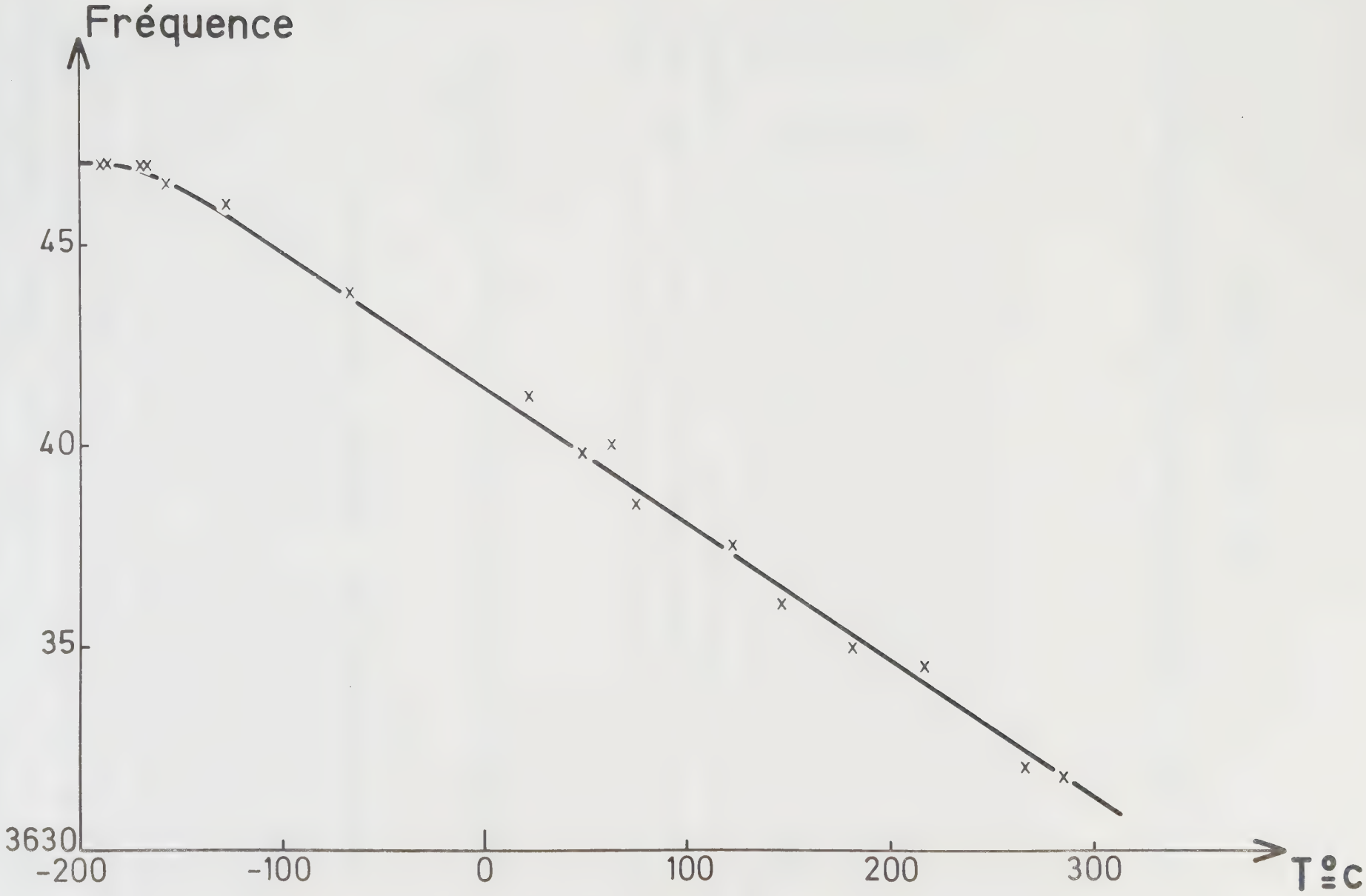
$$\Delta = \Delta_o \left[\coth \frac{\hbar\omega}{2kT} \right]^{1/2}$$

avec $\Delta_o = 8 \text{ cm}^{-1}$

$\hbar\omega = 220 \text{ cm}^{-1}$

Fig. 12 Variation de la position de la raie OH^- avec la température


Log Δ
20
10
5
70
80
90
100
200
300
400
500
600
T°K


Fréquence
45
40
35
3630
-200
-100
0
100
200
300
T°C

C H A P I T R E III

INTERPRETATION THEORIQUE DU SPECTRE IR AUTOUR DE 3600 cm^{-1}

Dans ce chapitre, nous allons interpréter quantitativement le spectre IR haute énergie de l'hydroxyde de calcium en utilisant un modèle de couplage anharmonique entre les modes de vibration d'élongation du groupe OH^- et les autres phonons du réseau. Après avoir justifié le type d'hamiltonien d'interaction utilisé, nous exposerons le détail des calculs et enfin, la comparaison avec l'expérience qui nécessitera certains commentaires. Rappelons que l'utilisation de l'ensemble des phonons du réseau permet d'améliorer de façon sensible l'interprétation de l'origine des raies satellites de OH^- dans LiOH (Wickersheim[7], Buchanan et al.[6]) par rapport à un modèle où seule la libration intervient

I. MODELES DE COUPLAGE ANHARMONIQUE ET CALCUL DU COEFFICIENT D'ABSORPTION

A. La vibration OH^- considérée comme un mode localisé

Les expériences ont montré que les fréquences de réseau de $Ca(OH)_2$ (quelques centaines de cm^{-1}), sont beaucoup plus basses que celles de la vibration OH^- (3644 et 3618 cm^{-1}). L'existence de deux groupes OH^- dans la cellule unité implique la séparation de leur vibration moléculaire en deux modes, l'un actif en Raman (vibration A_{1g}), l'autre actif en infrarouge (A_{1u}), dont la différence en énergie mesure approximativement le couplage de deux groupes voisins (fig.13). Cette différence, 26 cm^{-1}, est très faible par rapport à la fréquence de chaque type de vibration et nous

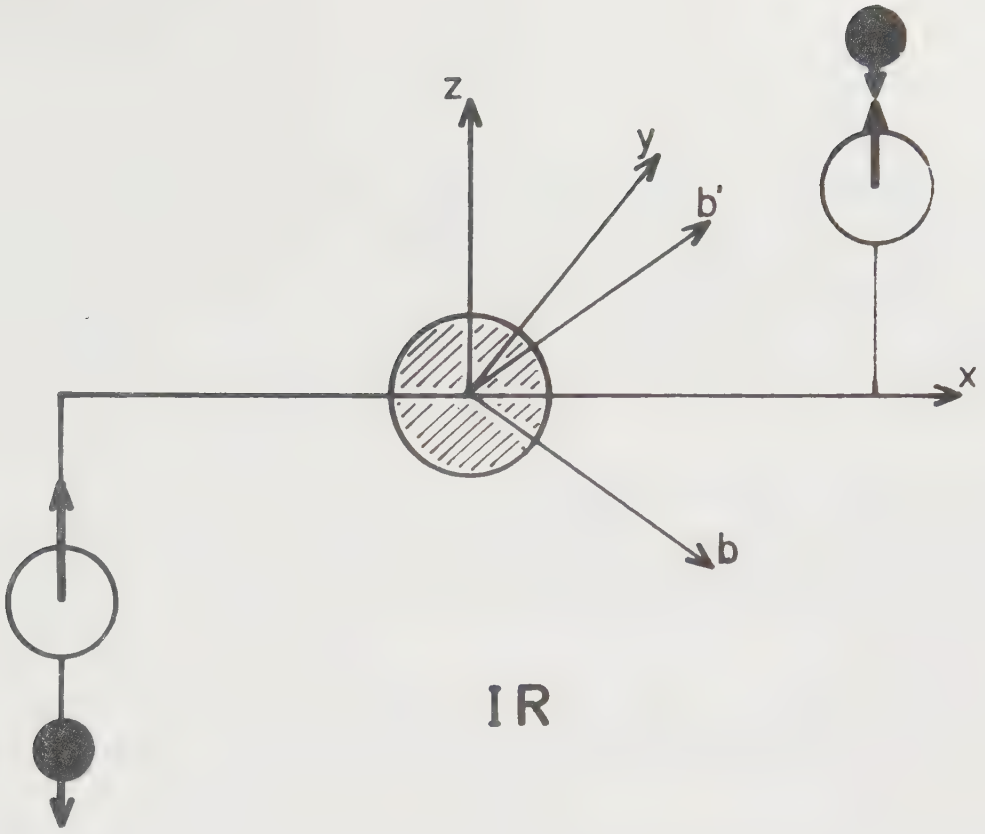
pouvons donc, en première approximation, considérer les groupes OH^- comme isolés. De plus, les groupes OH^- dans le cristal ne sont pas liés par des liaisons hydrogène[39]. Les courbes de dispersion de ces deux modes de vibration doivent donc être plates, les fréquences étant pratiquement indépendantes du vecteur d'onde, nous vérifierons effectivement cette propriété dans les calculs numériques. Les arguments précédents permettent de conclure que la vibration OH^- dans l'hydroxyde présente les caractéristiques d'un mode localisé à l'intérieur du cristal.

B. Les modèles de couplage anharmonique

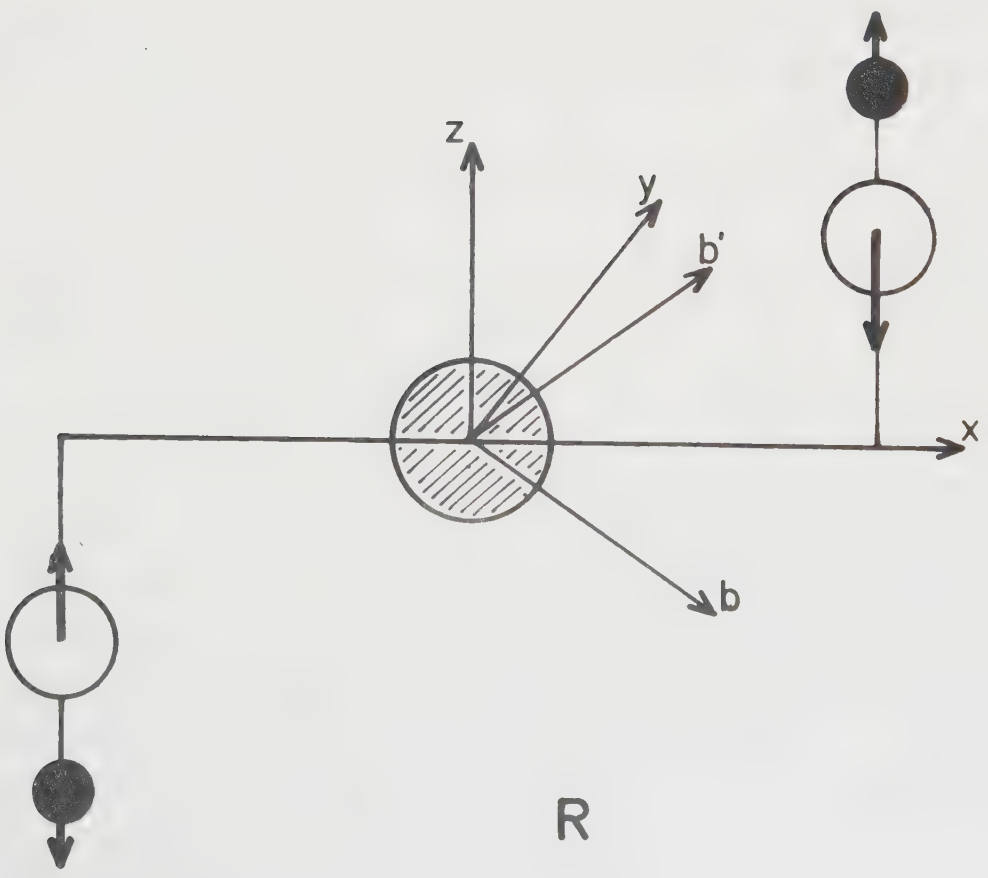
Deux genres d'anharmonicité ont été proposés pour expliquer, soit l'interaction phonon-phonon dans les cristaux purs, soit l'interaction réseau-impureté dans les cristaux dopés, lorsque l'on s'intéresse au comportement d'un échantillon en spectroscopie IR. Bien que leur origine physique soit différente, les traitements mathématiques du phénomène présentent dans les deux cas une similitude qui se retrouve dans l'expression du résultat final (Burstein[40], Poulet et Mathieu[41]).

- Dans l'anharmonicité mécanique, l'énergie potentielle est développée jusqu'au terme de troisième ordre en fonction des déplacements des ions : l'origine de ce terme est très souvent liée à la non linéarité des constantes de forces entre ions. Ce terme seul, pouvant être écrit avec des produits de trois opérateurs de création ou de destruction de phonons, est la cause d'un processus où trois phonons apparaissent. Cependant, associé au terme de couplage d'un moment dipolaire du premier ordre du cristal avec le champ électrique du photon, il peut donner naissance à un phénomène à deux phonons. Ce moment dipolaire du 1^{er} ordre doit exister dans le cristal ; dans les cristaux ioniques, c'est celui du phonon transverse à $\vec{k} = 0$: ce mode est excité par le photon, et se désexcite ensuite en deux autres phonons, il n'a alors joué qu'un rôle d'intermédiaire. Ce type d'anharmonicité ne peut donc donner naissance à un processus à deux phonons dans les cristaux covalents, comme le diamant.

Fig. 13 Représentation des vibrations internes de l'ion OH^- dans la molécule de $Ca(OH)_2$: A_{1u} active en IR et A_{1g} active en Raman



IR



R

- Dans l'anharmonicité électrique, l'énergie potentielle est celle du cristal harmonique, et on tient compte du moment dipolaire de second ordre associé au phonon considéré. Le passage d'un phonon modifie la répartition électronique autour d'un noyau, donc modifie le moment dipolaire qui peut se coupler avec le champ électrique du photon.

Dans le cas qui nous intéresse, où l'une des vibrations peut être décrite par une coordonnée normale Q, l'anharmonicité mécanique se traduit par les termes suivants dans l'énergie potentielle

$$H' = \sum_j AQ^2 q_j + \sum_{i,j} BQ q_i q_j \qquad \text{(III.1)}$$

où q_i, q_j sont les coordonnées normales des autres phonons du cristal. Dans l'eq.(III.1), seul le 1er terme peut donner des satellites impliquant un seul phonon de basse énergie.

L'anharmonicité électrique apparaît dans le développement du moment dipolaire intéressé (ici celui de la vibration linéaire OH^-), en fonction des coordonnées normales de phonons, soit

$$\vec{M} = \vec{M}_o + \vec{M}_1 Q + \vec{M}_2 Q^2 + \sum_j M'_{2j} Q q_j + \ldots \qquad \text{(III.2)}$$

où nous nous sommes limités aux termes pouvant contribuer au maximum à des processus à deux phonons.

B.Wedding et M.V.Klein[1] ont analysé le comportement d'impuretés hydroxyles dans les halogénures alcalins et trouvent les fréquences de vibration linéaire suivantes : 3654, 3641, 3632, 3626, 3617, 3603 dans NaCl, KCl, RbCl, NaBr, KBr et KI respectivement. Les valeurs sont très proches de celles trouvées dans $Ca(OH)_2$ et se trouvent dans le domaine où ces auteurs placent la fréquence de vibration du groupe OH^- libre. Nous avons de plus déjà signalé l'absence de liaison hydrogène entre groupes OH^- voisins. Ceci indique que le réseau n'a qu'une très faible influence mécanique sur le groupe OH^-, dont les deux ions subissent les interactions provenant des liaisons à courte distance avec leurs voisins de

la même manière. L'ion hydrogène qui, dans la vibration, a le mouvement le plus important, subit essentiellement les forces provenant de l'oxygène et l'anharmonicité de l'énergie potentielle ou la non linéarité du moment dipolaire ne provient pas des forces à courte distance.

Nous pouvons donc supposer qu'un couplage entre le mode localisé et les autres phonons du réseau apparaît seulement à travers le champ électrique créé par ces phonons basse-fréquence. Ce champ électrique, $\vec{E}$, peut alors avoir deux effets :

- Il peut se coupler directement au terme non linéaire "interne" M_2Q^2 du moment dipolaire pour donner naissance à une contribution anharmonique $H' = \vec{M}_2Q^2.\vec{E}$ à l'énergie potentielle du cristal. $\vec{E}$ pouvant être supposé proportionnel à la coordonnée normale q_j du phonon considéré, nous obtenons ainsi une anharmonicité de type mécanique, dont l'origine est cependant électrique.

- Il peut induire lui-même des termes non linéaires dans l'expression du moment dipolaire associé à la vibration OH^-, termes qui prendront la forme, avec la même hypothèse sur $\vec{E}$: $\vec{M}'_{2j}Qq_j$.

Dans les deux cas, nous allons supposer que le moment dipolaire $\vec{M}$ reste aligné le long de l'axe c du cristal : seule la composante du champ électrique sur cet axe sera donc à calculer.

C. Expression mathématique des modèles

Nous allons d'abord calculer la composante α du champ électrique $\vec{E}\left(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_o\end{smallmatrix}\right)$ cherché, au site défini par la maille ℓ_o, l'atome s_o.

s_o va ici définir l'atome d'oxygène d'un groupe OH^- donné, dont s_1 est l'atome d'hydrogène.

Le champ électrique créé par un phonon de vecteur d'onde k, de polarisation λ, sur le site (ℓ_o, s_o) est noté $\vec{E}'_1\left(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_o\end{smallmatrix}\right)$. $\vec{E}$ sera le champ créé par tous les phonons, et pour trouver $\vec{E}\left(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_o\end{smallmatrix}\right)$, nous devons soustraire de $\vec{E}'$ la contribution $\vec{E}''$ due à l'atome d'hydro-

gène du groupe OH^- considéré sur son atome d'oxygène, $E'_1(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_o\end{smallmatrix})$ peut être exprimé sous la forme (Cochran et Cowley[42])

$$E'_{1\alpha}(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_o\end{smallmatrix}) = E_\alpha(s_o,\vec{k})\ \exp\{i(\vec{k}.\vec{R}^{\ell_o}_{s_o} - \omega t)\} \qquad \text{(III.2)}$$

$$E'_{1\alpha}(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_o\end{smallmatrix}) = -\sum_{s\beta} Z_s\ C_{\alpha\beta}(\begin{smallmatrix}\vec{k}\\ s_o s\end{smallmatrix})U_\beta(\begin{smallmatrix}s\\ \vec{k}\end{smallmatrix})\exp\{i(\vec{k}.\vec{R}^{\ell_o}_{s_o} - \omega t)\} \qquad \text{(III.3)}$$

où $C_{\alpha\beta}(\begin{smallmatrix}\vec{k}\\ s_o s\end{smallmatrix})$ est le coefficient de Coulomb couplant les atomes s_o et s pour le phonon k, lorsque les directions de déplacement sont respectivement α et β

Z_s est la charge ionique de l'atome s

$U_\beta(\begin{smallmatrix}s\\ \vec{k}\end{smallmatrix})$ est l'amplitude de la composante β du déplacement $\vec{U}(\begin{smallmatrix}\ell\\ s\end{smallmatrix})$ de l'atome (ℓ,s) écrit sous la forme d'une onde plane

$$U_\beta(\begin{smallmatrix}\ell\\ s\end{smallmatrix}) = U_\beta(\begin{smallmatrix}s\\ \vec{k}\end{smallmatrix})\ \exp\{i(\vec{k}.\vec{R}^{\ell}_{s} - \omega t)\} \qquad \text{(III.4)}$$

Le champ électrique $\vec{E}'(\begin{smallmatrix}\ell\\ s\end{smallmatrix})$ a la même dépendance spatiale et temporelle que $\vec{U}(\begin{smallmatrix}\ell\\ s\end{smallmatrix})$, l'amplitude étant $\vec{E}(s,\vec{k})$

$E'_{1\alpha}(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_o\end{smallmatrix})$ s'écrit alors, avec l'aide de (3) et (4)

$$E'_{1\alpha}(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_o\end{smallmatrix}) = -\sum_{s\beta} Z_s\ C_{\alpha\beta}(\begin{smallmatrix}\vec{k}\\ s_o s\end{smallmatrix})U_\beta(\begin{smallmatrix}\ell\\ s\end{smallmatrix})\ \exp\{i\vec{k}(\vec{R}^{\ell_o}_{s_o} - \vec{R}^{\ell}_{s})\} \qquad \text{(III.5)}$$

Exprimons maintenant $U_\beta(\begin{smallmatrix}\ell\\ s\end{smallmatrix})$ au moyen des coordonnées normales d'un mode particulier $q(\begin{smallmatrix}\vec{k}'\\ \lambda\end{smallmatrix})$, soit

$$U_\beta(\begin{smallmatrix}\ell\\ s\end{smallmatrix}) = \frac{1}{\sqrt{Nm_s}}\sum_{k'\lambda} W_\beta(s\ \begin{smallmatrix}\vec{k}'\\ \lambda\end{smallmatrix})q(\begin{smallmatrix}\vec{k}'\\ \lambda\end{smallmatrix})\ \exp\{i\vec{k}'.\vec{R}^{\ell}_{s}\} \qquad \text{(III.6)}$$

où λ désigne la branche de phonon considérée et W le vecteur de polarisation correspondant, on obtient

$$E'_{1\alpha}(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_o\end{smallmatrix}) = -\sum_{\beta s}\frac{Z_s}{\sqrt{Nm_s}} C_{\alpha\beta}(\begin{smallmatrix}\vec{k}\\ s_o s\end{smallmatrix})\ \exp\{i\vec{k}(\vec{R}^{\ell_o}_{s_o} - \vec{R}^{\ell}_{s})\} \times$$
$$\left[\sum_{k'\lambda} W_\beta(s\begin{smallmatrix}k'\\ \lambda\end{smallmatrix})q(\begin{smallmatrix}\vec{k}'\\ \lambda\end{smallmatrix})\ \exp(i\vec{k}'.\vec{R}^{\ell}_{s})\right] \qquad \text{(III.7)}$$

$E'_{l\alpha}\binom{\ell o}{s o}$ est le champ électrique créé par un seul phonon $\binom{k}{\lambda}$. L'hamiltonien total H' comporte la contribution de tous les phonons du réseau, donc $\vec{E}'\binom{\ell o}{s o}$ est une somme sur $\vec{k}$ et les polarisations λ d'expressions telles que $E'_{l\alpha}\binom{\ell o}{s o}$.

De plus, l'expression (7) dépend d'un indice de maille particulier, ℓ, or cette dépendance ne peut exister, chaque maille devant donner une contribution identique : nous pouvons la supprimer en sommant sur ℓ les deux membres de l'expression. D'où :

$$NE'_\alpha\binom{\ell o}{s o} = - \sum_{\substack{\ell,k,\lambda \\ \beta,s}} \frac{Z_s}{\sqrt{Nm_s}} C_{\alpha\beta}\binom{\vec{k}}{s_o s} \exp\{i\vec{k}(\vec{R}^{\ell o}_{s o} - \vec{R}^{\ell}_{s})\} \left[\sum_{k'} W_\beta(s^{\vec{k}'}_\lambda) q(^{k'}_\lambda) \exp i\vec{k}'.\vec{R}^{\ell}_{s}\right] \qquad \text{(III.8)}$$

soit :

$$NE'_\alpha\binom{\ell o}{s o} = - \sum_{\substack{k,k',\lambda \\ \beta,s}} \frac{Z_s}{\sqrt{Nm_s}} C_{\alpha\beta}\binom{\vec{k}}{s_o s} \exp\{i\vec{k}.\vec{R}^{\ell o}_{s o}\} W_\beta(s^{\vec{k}'}_\lambda) q(^{\vec{k}'}_\lambda) \left[\sum_{\ell} \exp\{i(\vec{k}'-\vec{k}).\vec{R}^{\ell}_{s}\}\right] \qquad \text{(III.9)}$$

Avec $$\sum_{\ell} \exp\{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}^{\ell}_{s}\} = N\delta_{k,k'}$$

on obtient :

$$E'_\alpha\binom{\ell o}{s o} = - \sum_{\substack{k\lambda \\ \beta s}} \frac{Z_s}{\sqrt{Nm_s}} C_{\alpha\beta}\binom{\vec{k}}{s_o s} W_\beta(s^{\vec{k}}_\lambda) q(^{\vec{k}}_\lambda) e^{i\vec{k}.\vec{R}^{\ell o}_{s o}} \qquad \text{(III.10)}$$

L'expression (10) peut être obtenue d'une manière différente en introduisant le champ effectif agissant sur un atome au moyen de l'équation de mouvement de cet atome

$$m_{s_o} \frac{\partial^2 U_\alpha\binom{\ell o}{s o}}{\partial t^2} = - \sum_{\ell s \beta} \phi^R_{\alpha\beta}\binom{\ell o \quad \ell}{s_o \quad s} U_\beta(^{\ell}_{s}) + Z_{s_o} E'_\alpha\binom{\ell o}{s o} \qquad \text{(III.2a)}$$

et

$$Z_{s_o} E'_\alpha\left(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_o\end{smallmatrix}\right) = - \sum_{\ell s \beta} \phi^C_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix}\ell_o & \ell\\ s_o & s\end{smallmatrix}\right) U_\beta\left(\begin{smallmatrix}\ell\\ s\end{smallmatrix}\right) \qquad \text{(III.3a)}$$

ϕ^R et ϕ^C sont respectivement la partie répulsive à "courte-distance" et la partie Coulombienne des constantes de force.
$\phi^C_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix}\ell_o & \ell\\ s_o & s\end{smallmatrix}\right)$ est, par définition, la transformée de Fourier du coefficient de Coulomb

$$\phi^C_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix}\ell_o & \ell\\ s_o & s\end{smallmatrix}\right) = \frac{1}{N} \sum_k Z_{s_o} Z_s C_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix}\vec{k}\\ s_o s\end{smallmatrix}\right) \exp\{i\vec{k}(\vec{R}^{\ell_o}_{s_o} - \vec{R}^{\ell}_{s})\} \qquad \text{(III.4a)}$$

En portant (4a) dans (3a) et en utilisant l'expression (6), on retrouve l'expression (9). Dans cette méthode de calcul, on a déjà, dès l'expression (2a), pris en compte tous les phonons du cristal, ce qui s'est traduit par le développement de Fourier (4a).

Nous devons maintenant retirer à $\vec{E}'$ la contribution $\vec{E}''$ provenant du champ électrique créé sur l'oxygène par son hydrogène voisin : ce champ n'entre pas dans l'expression de l'énergie de couplage du moment dipolaire dans le champ. Faisant l'approximation que $\vec{M}$ reste parallèle à l'axe c du cristal, nous n'avons donc à calculer que la composante γ de $\vec{E}''$.

$$E''_\gamma\left(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_o\end{smallmatrix}\right) = - \frac{2Z_{s_1}}{d^3}\{U_\gamma\left(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_1\end{smallmatrix}\right) - U_\gamma\left(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_o\end{smallmatrix}\right)\} \qquad \text{(III.11)}$$

Comme précédemment, les U_γ vont être exprimés en fonction des coordonnées normales

$$E''_\gamma\left(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_o\end{smallmatrix}\right) = - \frac{2Z_{s_1}}{d^3} \frac{1}{\sqrt{Nm_{s_1}}} \sum_{k\lambda} q\left(\begin{smallmatrix}\vec{k}\\ \lambda\end{smallmatrix}\right) W_\gamma\left(s_1 \begin{smallmatrix}\vec{k}\\ \lambda\end{smallmatrix}\right) \exp\{i\vec{k}.\vec{R}^{\ell_o}_{s_1}\}$$
$$+ \frac{2Z_{s_1}}{d^3} \frac{1}{\sqrt{Nm_{s_o}}} \sum_{k\lambda} q\left(\begin{smallmatrix}\vec{k}\\ \lambda\end{smallmatrix}\right) W_\gamma\left(s_o \begin{smallmatrix}\vec{k}\\ \lambda\end{smallmatrix}\right) \exp\{i\vec{k}.\vec{R}^{\ell_o}_{s_o}\} \qquad \text{(III.12)}$$

La composante γ du champ agissant sur le dipole OH^- est donc

$$E_\gamma\left(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_o\end{smallmatrix}\right) = E'_\gamma\left(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_o\end{smallmatrix}\right) - E''_\gamma\left(\begin{smallmatrix}\ell_o\\ s_o\end{smallmatrix}\right) \qquad \text{(III.13)}$$

D. Forme du spectre satellite pour chaque type d'anharmonicité

Couplage du type $\sum_j B_j Q^2 Q_j$

Le terme de troisième ordre de l'énergie potentielle peut maintenant être écrit, avec les approximations faites

$$H' = M_{2\gamma}\, Q^2\, E_\gamma$$

soit

$$H' = -\sum_{k\lambda} \frac{1}{\sqrt{N}} Q^2 q(\vec{k}_\lambda) \left[\sum_{s\beta} \frac{Z_s}{\sqrt{m_s}} C_{\gamma\beta}(\vec{k}_{s_o s}) W_\beta(s\vec{k}_\lambda) \exp\{i\vec{k}.\vec{R}^{\ell o}_{s_o}\} \right.$$

$$- \frac{2Z_{s_1}}{d^3\sqrt{m_{s_1}}} W_\gamma(s_1\vec{k}_\lambda) \exp\{i\vec{k}.\vec{R}^{\ell o}_{s_1}\}$$

$$\left. + \frac{2Z_{s_1}}{d^3\sqrt{m_{s_o}}} W_\gamma(s_o\vec{k}_\lambda) \exp\{i\vec{k}.\vec{R}^{\ell o}_{s_o}\} \right] \qquad \text{(III.14)}$$

La dépendance en $\vec{k}$ de la coordonnée normale Q est inutile à spécifier puisqu'il n'y a pas de dispersion pour la vibration correspondante. La condition $\vec{k} + \vec{k}' = 0$, où $\vec{k}'$ est le vecteur d'onde du "phonon OH" est automatiquement satisfaite car $\vec{k}'$ s'ajuste à la valeur convenable. Le terme entre crochets de l'éq. (14) ne dépend que d'un indice j qui parcourt les valeurs réunies de $\vec{k}$ et λ ; l'expression (14) peut alors se mettre sous la forme simplifiée

$$H' = \sum_j B_j Q^2 q_j .$$

Nous obtenons un hamiltonien anharmonique du 3^e ordre du type de celui utilisé par Timusk et Klein[43] pour expliquer les raies satellites du centre U dans KBr. Nous rappelons que le centre U dans un solide ionique est le défaut créé par la substitution d'un ion négatif du réseau par un ion H^-. Ces auteurs, en effet,

supposent à priori un couplage anharmonique entre le mode localisé et les phonons perturbés du cristal par l'intermédiaire d'un hamiltonien de la forme $H' = \frac{1}{2} BQ^2X$, où X est une combinaison linéaire des modes propres de phonons. Nous utilisons leur formalisme dans le calcul du coefficient d'absorption qui va suivre. Q(t), coordonnée normale de la vibration OH, est calculée par une méthode de perturbation, le coefficient d'absorption du système en est ensuite déduit. Pour cela, appelons $\alpha^+(t)$ et $\alpha(t)$ les opérateurs création et annihilation de la vibration OH, η_j^+ et η_j ceux du mode j de phonon ($j = \{k,\lambda\}$)

$$\begin{aligned} \alpha^+(t)\, e^{-i\Omega t} &= \tfrac{1}{2}\{Q - P/Mi\Omega\} \\ \alpha(t) e^{i\Omega t} &= \tfrac{1}{2}\{Q + P/Mi\Omega\} \\ q_j(t) &= \eta\, e^{i\omega_j t} + \eta^+ e^{-i\omega_j t} \end{aligned} \qquad \text{(III.15)}$$

Les équations du mouvement pour Q et P peuvent être tirées de l'hamiltonien du système

$$H = \tfrac{1}{2} M\Omega^2 Q^2 + P^2/2M + \Sigma\, B_j Q^2 q_j$$

Ce sont :

$$\dot{Q} = \frac{\partial H}{\partial P} = \frac{P}{M}$$

et

$$\dot{P} = -\frac{\partial H}{\partial Q} = -M\Omega^2 Q - 2Q \sum_j B_j q_j \qquad \text{(III.16)}$$

En utilisant les expressions (15) de Q et P en fonction des opérateurs α et α^+, η et η^+, on obtient

$$Q = \alpha^+ e^{-i\Omega t} + \alpha\, e^{i\Omega t}$$

$$P = iM\Omega\{\alpha\, e^{i\Omega t} - \alpha^+ e^{-i\Omega t}\}$$

$$\dot{P} = iM\Omega\left[\frac{d\alpha}{dt} e^{i\Omega t} + i\Omega\alpha e^{i\Omega t} - \frac{d\alpha^+}{dt} e^{-i\Omega t} + i\Omega\alpha^+ d^{-i\Omega t}\right]$$

$$= -M\Omega^2\{\alpha^+ e^{-i\Omega t} + \alpha e^{i\Omega t}\}$$

$$- 2\{\alpha^+ e^{-i\Omega t} + \alpha e^{+i\Omega t}\}\sum B_j\left[\eta_j e^{i\omega_j t} + \eta_j^+ e^{-i\omega_j t}\right]$$

On peut ainsi en tirer l'expression de $\frac{d\alpha}{dt}$ en égalant les coefficients de $e^{i\Omega t}$ dans les deux expressions précédentes.

$$\{iM\Omega \frac{d\alpha}{dt} - M\Omega^2\alpha\}e^{i\Omega t} = \{-M\Omega^2\alpha - 2\alpha\Sigma B_j(\ )\}e^{i\Omega t}$$

$$iM\Omega \frac{d\alpha}{dt} = \quad - 2\alpha\Sigma B_j(\ )$$

donc

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{2}{iM\Omega}\alpha \sum B_j(\eta_j e^{i\omega_j t} + \eta_j^+ e^{-i\omega_j t}) \qquad \text{(III.17)}$$

En intégrant l'équation différentielle (17) entre $-\infty$ et t, on arrive à

$$\text{Log}\frac{\alpha(t)}{\alpha(-\infty)} = +\frac{2}{M\Omega}\sum \frac{B_j}{\omega_j}\{\eta_j e^{i\omega_j t} - \eta_j^+ e^{-i\omega_j t}\}$$

soit au premier ordre

$$\alpha(t) = \alpha(-\infty)\left[1 + \frac{2}{M\Omega}\sum \frac{B_j}{\omega_j}(\eta_j e^{i\omega_j t} - \eta_j^+ e^{-i\omega_j t})\right]$$

et
$$Q(t) = \alpha(-\infty)e^{i\Omega t}\left[1 + \frac{2}{M\Omega}\sum \frac{B_j}{\omega_j}(\eta_j e^{i\omega_j t} - \eta_j^+ e^{-i\omega_j t})\right] + CC \qquad \text{(III.18)}$$

Le coefficient d'absorption total de la vibration OH, avec les raies satellites, est proportionnel à la transformée de Fourier de la moyenne statistique $\langle\mu(t).\mu(0)\rangle$, où $\mu(t)$ est le moment dipolaire concerné, proportionnel à Q(t). L'équation (18) donne :

$$\langle Q(t).Q(0)\rangle = e^{i\Omega t}\langle\alpha(-\infty)\alpha^+(-\infty)\rangle \times$$

$$\left[1 + \frac{4}{M^2\Omega^2}\sum \frac{|B_j|^2}{\omega_j^2}\{e^{i\omega_j t}\langle\eta_j\eta_j^+\rangle + e^{-i\omega_j t}\langle\eta_j^+\eta_j\rangle\}\right] \qquad \text{(III.19)}$$

avec
$$\langle\eta_j\eta_j^+\rangle = \hbar(\eta_j + 1)/2\omega_j$$

$$\langle\eta_j^+\eta_j\rangle = \hbar\,\eta_j/2\omega_j$$

$$\eta_j = \left[e^{\frac{\hbar\omega_j}{kT}} - 1\right]^{-1}$$

La partie haute fréquence du spectre de raies satellites est alors le coefficient de $e^{i(\Omega+\omega_j)t}$ dans l'expression précédente. A basse température, $n_j \sim 1$ et le coefficient d'absorption s'écrit alors, en fonction de l'écart en fréquence par rapport à la vibration OH

$$\boxed{S^A(\omega) = \frac{2\hbar}{M^2\Omega^2\omega^3} \sum_j |B_j|^2 \, \delta(\omega - \omega_j)} \qquad \text{(III.20)}$$

Anharmonicité électrique

Le terme précédent de 3^e ordre dans l'énergie potentielle étant mis sous la forme $H' = \sum_j B_j Q^2 q_j$, le moment dipolaire "externe" de second ordre du groupe OH$^-$ peut alors s'écrire

$$\sum_j M'_{2j} Q q_j = \sum_j A B_j Q q_j$$

où nous supposerons en première approximation que A est une constante, puisque M'_{2j} est proportionnel à la projection du champ électrique sur l'axe c du cristal. Nous faisons l'hypothèse encore ici que la seule perturbation pouvant apparaître est celle de la composante suivant l'axe c du moment dipolaire, et qu'elle est produite par la projection sur cet axe du champ électrique. Dans ces conditions, la théorie générale des effets anharmoniques dans les cristaux indique que la seule différence dans la forme du spectre IR avec celui produit par anharmonicité mécanique réside dans sa dépendance en fonction de ω. Nous pouvons écrire

$$\boxed{S^E(\omega) = \frac{C}{\omega} \sum_j B_j^2 \, \delta(\omega - \omega_j)} \qquad \text{(III.21)}$$

où C est une constante. Nous pouvons donc déduire aisément une forme du spectre de l'autre.

Dans les deux cas, la quantité $\sum_j B_j^2 \, \delta(\omega - \omega_j)$ représente une densité d'états perturbée, où chaque terme est pondéré par le carré de la constante de couplage, elle-même fonction de ω. Le calcul de cette quantité implique la connaissance des vecteurs propres et des fréquences propres correspondantes pour toutes les valeurs de $\vec{k}$ à l'intérieur de la zone de Brillouin.

II. DYNAMIQUE DE RESEAU ET CALCULS NUMERIQUES

A. Calcul des fréquences propres et des vecteurs propres de $Ca(OH)_2$

Notre modèle sera très semblable à celui utilisé par Oehler. Nous faisons l'hypothèse d'ions rigides, l'utilisation d'un modèle en couche (Shell Model) entraînant des matrices à diagonaliser de dimensions trop importantes. Les interactions entre ions sont alors de deux types :

a) les interactions de Coulomb entre charges ponctuelles qui sont des paramètres du calcul

b) les forces à courte distance, répulsives, qui ne jouent qu'entre atomes chargés différemment ; nous les exprimons à travers un potentiel de répulsion de la forme analytique suivante

$$U_R(s,s') = K(s,s') \Big/ \{R(^{\ell\ \ell}_{s,s'})\}^{n(ss')} \qquad \text{(III.22)}$$

où les atomes considérés sont nommés s et s', leur distance est R(s,s'), K et n sont deux paramètres : deux couples de ces paramètres existent entre oxygène et hydrogène d'une part, oxygène et calcium de l'autre.

Le calcul comporte donc 7 paramètres ajustables, liés cependant par 3 relations : 1 relation d'électroneutralité de l'ensemble de la maille, 2 relations de stabilité mécanique du cristal exprimant l'égalité à zéro des dérivées premières de l'énergie potentielle du cristal.

L'énergie potentielle totale d'un atome (ℓ,s) du cristal est donc

$$U_{\ell s} = \sum_{\ell' s'} \left[\frac{Z_s\ Z_{s'}}{R(^{\ell\ \ell'}_{s\ s'})} + \frac{K(s,s')}{\{R(^{\ell\ \ell'}_{s\ s'})\}^{n ss'}} \right] \qquad \text{(III.23)}$$

En développant U par rapport à l'écart $U_\alpha(\ell s)$ d'un atome de sa position d'équilibre, les termes de 2^e ordre sont, dans l'appro-

TABLE II

Comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques

	$Ca(OH)_2$ (unités en cm^{-1})							
Exp	3644	3618	312	345	540	260	359	684
The I	3643	3612	313	382	575	222	347	643
The II	3639	3612	313	370	593	223	346	642
Sym	A_{1u}	A_{1g}	$E_u(T)$	A_{2u}	$E_u(R)$	$E_g(T)$	A_{2g}	$E_g(R)$

The I : sommes faites sur 3 mailles le long de l'axe c
4 mailles le long des axes a et b

The II : sommes faites sur 10 mailles dans les 3 directions

$Ca(OD)_2$ - Spectroscopie Raman unités en cm^{-1}			
Expériences (Dawson)	350	252	475
Nos calculs	336 $A_{1g}(T)$	218 $E_g(T)$	464,2 $E_g(R)$

ximation harmonique, les constantes de force des liaisons interatomiques. Notons que les termes de premier ordre doivent être nuls pour les raisons précédemment citées de stabilité du cristal.

L'utilisation d'ondes planes comme solutions d'essai du système d'équations obtenu permet de réduire la taille de la matrice associée à 3s × 3s, où s est le nombre d'atomes dans la cellule unité. Ceci conduit à la recherche des solutions de l'équation

$$|\underline{C}(k,j) - \omega^2(k,j)\underline{I}| = 0 \qquad \text{(III.24)}$$

où $\underline{C}$ est appelée la matrice dynamique du cristal, et a ici la dimension 15 × 15.

Comme nous le discuterons plus loin, les coefficients C(k,j) ont été calculés numériquement de deux manières :

a) En effectuant, pour un atome donné d'une maille élémentaire, la somme discrète des interactions individuelles que cet atome échange avec les autres atomes du réseau. Ce calcul ne peut se faire que sur un nombre limité de voisins, et le volume de sommation doit préserver la symétrie du réseau et l'électroneutralité du volume de cristal.

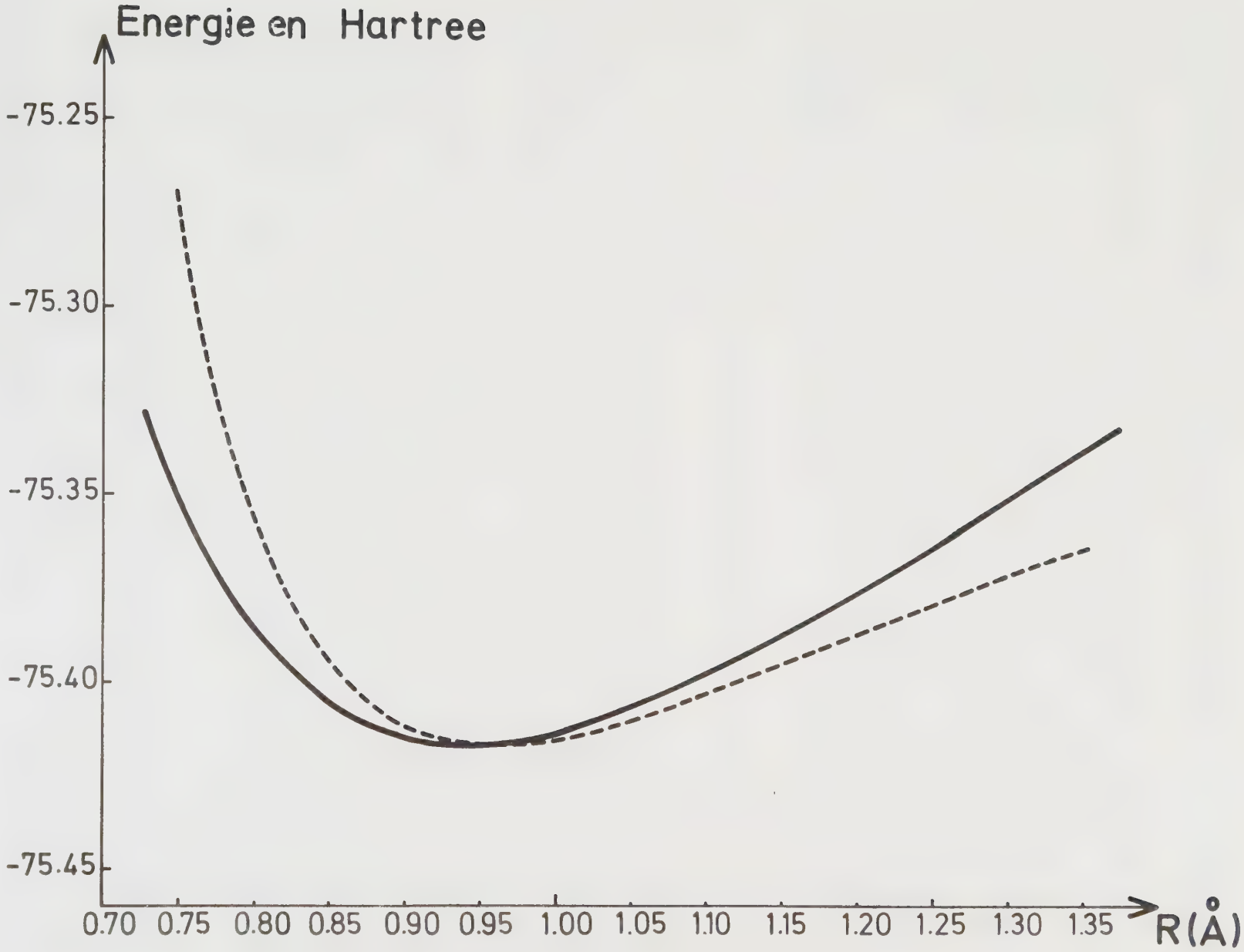
b) Par la méthode d'Ewald qui permet, mathématiquement, d'étendre cette somme à l'infini.

Les fréquences ω trouvées par diagonalisation dépendent des 4 paramètres précédents : une méthode de moindre carrés permet de les obtenir en ajustant les valeurs expérimentales de $\omega(\vec{k}=0)$ trouvées en infra-rouge et en Raman.

Comparaison avec l'expérience

Dans la table (II), les valeurs expérimentales sont confrontées avec les résultats des calculs utilisant le meilleur ensemble de paramètres ; en remplaçant la masse de l'hydrogène par celle du deutérium, nous pouvons aussi comparer les fréquences théoriques obtenues avec celles mesurées par Dawson[12] en spectroscopie

Fig. 14 Courbes de potentiel de l'ion OH^- calculées par P.E.Cade (trait plein) et par notre modèle (pointillés)


Energie en Hartree
-75.25
-75.30
-75.35
-75.40
-75.45
0.70
0.75
0.80
0.85
0.90
0.95
1.00
1.05
1.10
1.15
1.20
1.25
1.30
1.35
R(Å)

Raman sur $Ca(OH)_2$. L'accord est tout à fait satisfaisant compte tenu de la simplicité du modèle. Les paramètres ainsi déterminés sont rassemblés dans la table III.

La liaison OH dans notre calcul et les valeurs prédites par Cade

Il est aussi intéressant de comparer nos résultats avec ceux de Cade[44] qui a calculé les fonctions d'onde, les courbes de potentiel et diverses propriétés moléculaires du groupe OH^- par une méthode de Hartree-Fock : avec une origine au centre géométrique de la molécule, nous trouvons un moment dipolaire de 3,81 debye, assez proche de la valeur de 3,35 trouvée par Cade. Nous avons, de plus, tracé sur la fig.(14) les courbes de potentiel de OH^- en fonction de la distance O—H, d'une part à partir des résultats de Cade, d'autre part en utilisant l'expression analytique

$$V_{OH} = \frac{Z(O) \cdot Z(H)}{R} + \frac{K_{(OH)}}{R^n}$$

Il apparaît une légère translation entre les deux courbes, indiquant un écart entre les positions d'équilibre de l'ion dans le cristal et de l'ion libre. Cependant, leur similitude est un bon argument pour notre hypothèse de mode localisé du groupe OH.

Le calcul numérique donne, pour un vecteur d'onde de phonon $\vec{k}$ quelconque, les 15 fréquences de vibration ainsi que les composantes du vecteur propre correspondant. La densité d'états est calculée en divisant la gamme totale de fréquences en intervalles de largeur 5 cm^{-1}, et en comptant le nombre de fréquences qui appartiennent à un domaine considéré ; de la même manière, en additionne les quantités B_j^2 pour obtenir la densité d'états perturbée.

B. Application au calcul du spectre satellite de $Ca(OH)_2$

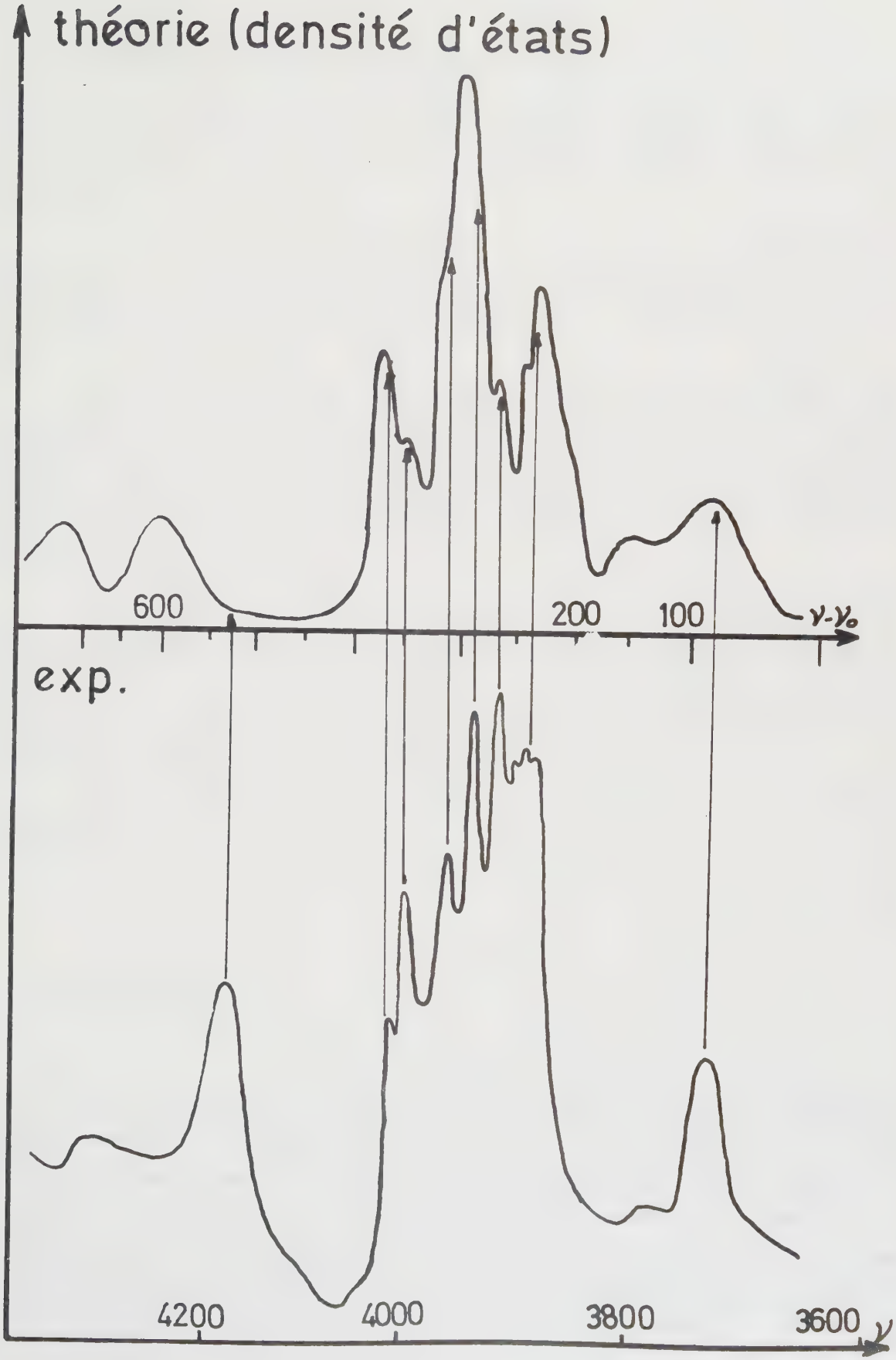
La fig.(15) montre une première comparaison de la densité d'états complète du cristal avec l'expérience. Le désaccord des intensités prouve qu'en dépit d'une coïncidence correcte des fré-

TABLE III

Paramètres du calcul obtenus par une méthode de moindres carrés

Charges électriques	Calcium	e_{Ca} = 1,653336	unité de
	Oxygène	E_{Ox} = - 1,257909	charge
	Hydrogène	e_{H} = 0,431241	élémentaire
Paramètres des forces à courte distance	K (Ca - Ox) = 33,7194943		
	K (Ox - Hyd) = 0,049681287		
	e (Ca - Ox) = 8,09427		
	e (Ox - Hyd) = 8,02		

Fig. 15 Comparaison du spectre d'absorption expérimental et de la densité d'états de phonons totale du cristal


théorie (densité d'états)
600
200
100
ν-ν₀
exp.
4200
4000
3800
3600
ν

quences caractéristiques, la densité d'états simple est incapable de rendre compte des résultats expérimentaux.

La densité d'états perturbée calculée à partir du modèle d'anharmonicité mécanique est comparée dans la fig.(16) avec le coefficient d'absorption $K(\omega)$: le résultat expérimental est alors bien reproduit, mais au prix de deux modifications de l'histogramme.

1) La partie basse fréquence provenant des modes acoustiques a été divisée par un facteur 150 pour s'accorder au mieux avec l'intensité du pic correspondant.

2) L'origine de la partie acoustique est la fréquence de vibration active en IR, soit 3644 cm^{-1}, alors que celle des modes optiques doit être prise à 3666 cm^{-1}. Cette valeur est celle de l'un des deux pics qui apparaissent autour de la vibration OH^- à basse température.

De la même manière, la fig.(17) permet de comparer le résultat théorique obtenu par l'anharmonicité électrique, avec l'expérience. Le même déplacement de l'origine pour les modes optiques est nécessaire, mais dans ce cas, la partie acoustique ne doit être divisée que par le facteur 25.

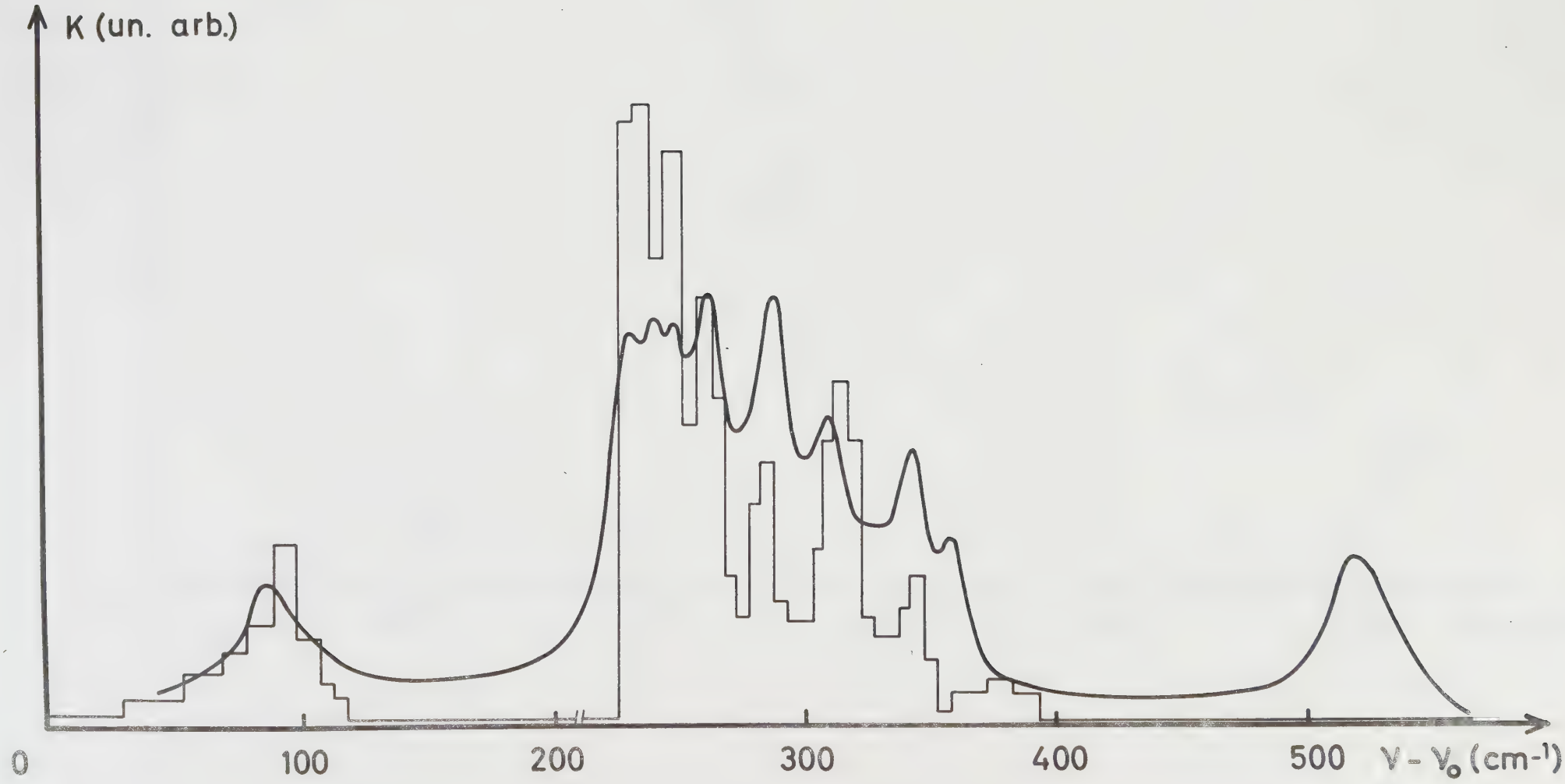
Les transformations vont être discutées dans le prochain chapitre.

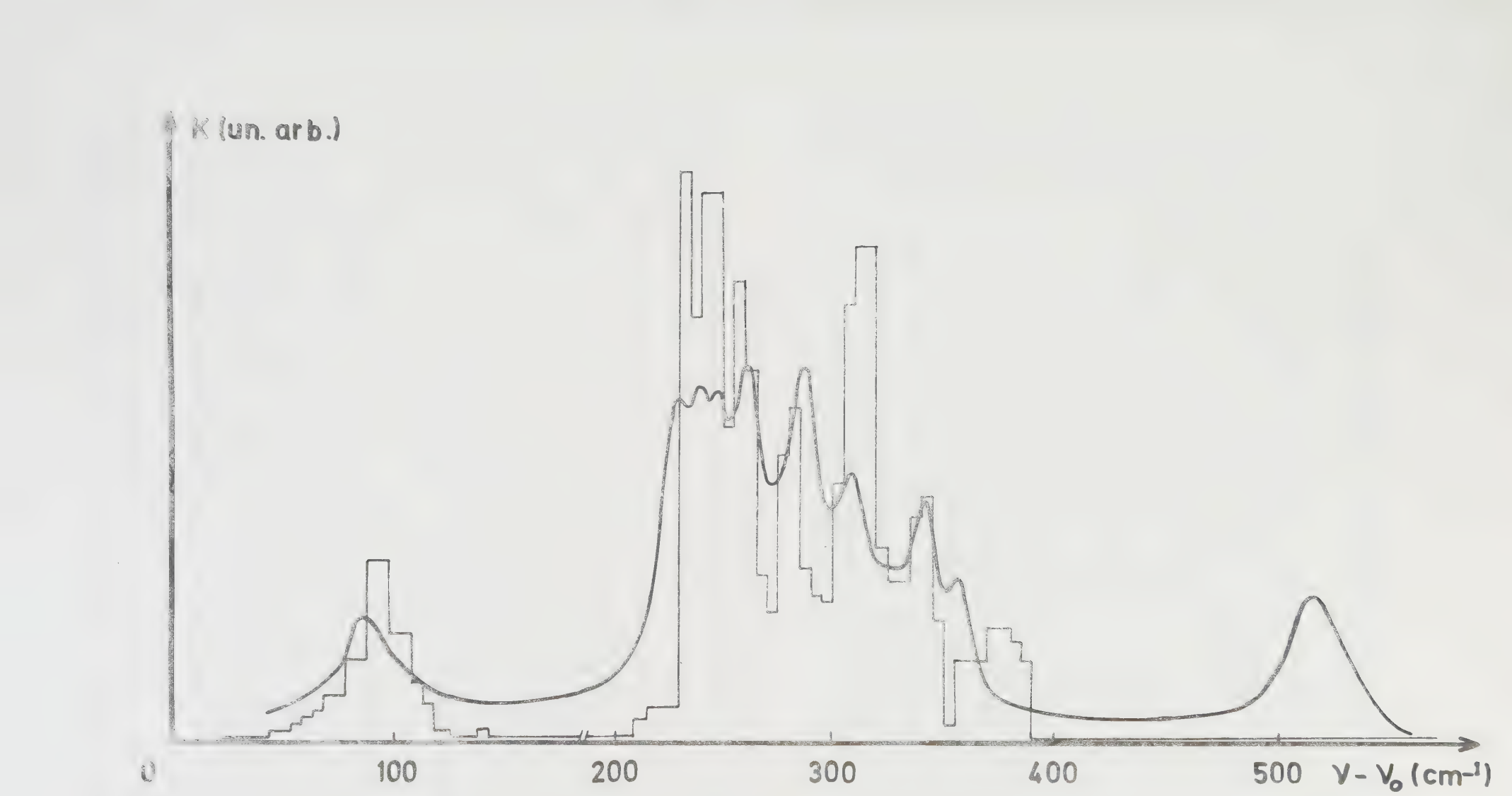
III. DISCUSSION

Nous venons de voir que la comparaison théorie-expérience appelle certains commentaires que nous allons développer en premier lieu. Mais les résultats expérimentaux eux-mêmes doivent être discutés en raison de leur dispersion d'un auteur à l'autre : cette discussion nous amènera à étudier l'interaction du rayonnement infrarouge avec un microcristal et au comportement des courbes de dispersion de phonons lorsque $\vec{k}$ est presque nul.

Fig. 16 Comparaison entre le coefficidnt d'absorption expérimental des satellites haute fréquence et l'histogramme calculé à partir de l'expression (III.20) grâce à une anharmonicité mécanique

Fig. 17 Comparaison entre le coefficient d'absorption expérimental des satellites haute fréquence et l'histogramme calculé à partir de l'expression (III.21) grâce à une anharmonicité électrique


K (un. arb.)
0
100
200
300
400
500
ν - ν₀ (cm⁻¹)


K (un. arb.)
0
100
200
300
400
500
ν - ν₀ (cm⁻¹)

A. Densités d'états perturbées et résultats expérimentaux

α) Le déplacement de l'origine du spectre satellite a déjà été observé par Bilz et al.[45] dans le centre U. Il est intéressant de noter que nous avons expérimentalement obtenu un pic à 3666 cm^{-1} à basse température, qui n'existe pas dans les expériences sur les monocristaux. En fait, il n'y a pas de raison à priori que la fréquence du mode avec lequel se couplent les phonons du cristal soit celle du mode actif en IR. La conservation de la quantité de mouvement dans le processus, jointe au fait que la majeure partie de la densité d'états provient de modes de phonons en bord de zone de Brillouin, entraîne que les vibrations OH^- aient essentiellement de grandes valeurs du vecteur d'onde associé. Une légère augmentation de la fréquence IR apparaît effectivement dans les calculs lorsque $\vec{k}$ croît dans la direction (001) : cela signifie que la vibration OH^- n'est pas rigoureusement localisée, ce qui était prévisible.

β) Réduction de la contribution par les modes acoustiques. Les deux courbes théoriques suivent correctement la forme générale des résultats expérimentaux lorsque la réduction de la partie acoustique est effectuée. Les intensités relatives des différentes raies du groupe à plus haute fréquence semblent cependant mieux reproduites avec le premier calcul (anharmonicité de type mécanique) sans que l'examen des courbes permette de choisir l'un des modèles plutôt que l'autre de manière certaine : en effet, l'origine des deux types d'anharmonicité étant commune, le fait qu'ils contribuent de manière comparable au phénomène paraît logique.

Cependant, dans les deux cas, l'importance relative des modes acoustiques est démesurée, ce qui indique l'invalidité de certaines de nos hypothèses. En effet, dans tous nos calculs, nous avons considéré comme constants les termes $M_{2\gamma}$ dans l'équation (2) et C dans l'équation (21), et le résultat semble indiquer qu'il s'agit-là d'une simplification abusive. Nous avons calculé le champ électrique au site de l'oxygène dans un modèle d'ions rigides pour le groupe hydroxyle ; on peut penser que ce n'est pas exactement ce champ qui doit entrer dans les équations de départ

du calcul car, il existe certainement un gradient de champ le long du dipole OH^- ; pour vérifier cela, nous avons repris le problème en calculant le champ sur l'hydrogène : le nombre de points utilisés dans la zone de Brillouin était plus faible pour économiser du temps de calcul, mais nous n'avons pas pu mettre en évidence de différence sensible avec la méthode originelle.

La raison du désaccord doit donc être cherchée plutôt dans l'efficacité du couplage du champ électrique créé par les phonons avec le moment dipolaire : en réalité, le champ induit par des vibrations acoustiques, qui varie spatialement de façon lente, doit beaucoup moins perturber le moment dipolaire que celui dû aux modes optiques. Cette explication semble cohérente avec la nécessité d'une différence d'origine du spectre pour les modes acoustiques et pour les modes optiques : le processus de couplage de ces deux groupes est fondamentalement le même, mais son intensité et la vibration haute fréquence intéressée sont différentes. Les coefficients $M_{2\gamma}$ et C doivent donc dépendre du mode de phonon considéré, et une théorie complète devrait les utiliser comme paramètres ajustables : nous n'avons cependant aucun argument physique pour justifier leurs valeurs.

γ) Comportement du pic à 520 cm^{-1}.

Notre modèle ne rend pas compte du pic satellite à 520 cm^{-1} qui doit donc provenir d'un processus à plus de deux phonons. Nous avons essayé de vérifier cela par l'étude de son comportement en fonction de la température, en le comparant avec celui du satellite à 100 cm^{-1} qui, lui, est bien reproduit par le calcul. En effet, la loi de variation de l'intensité d'un mode à deux phonons doit suivre la loi[46]

$$A \propto n_2 - n_1$$

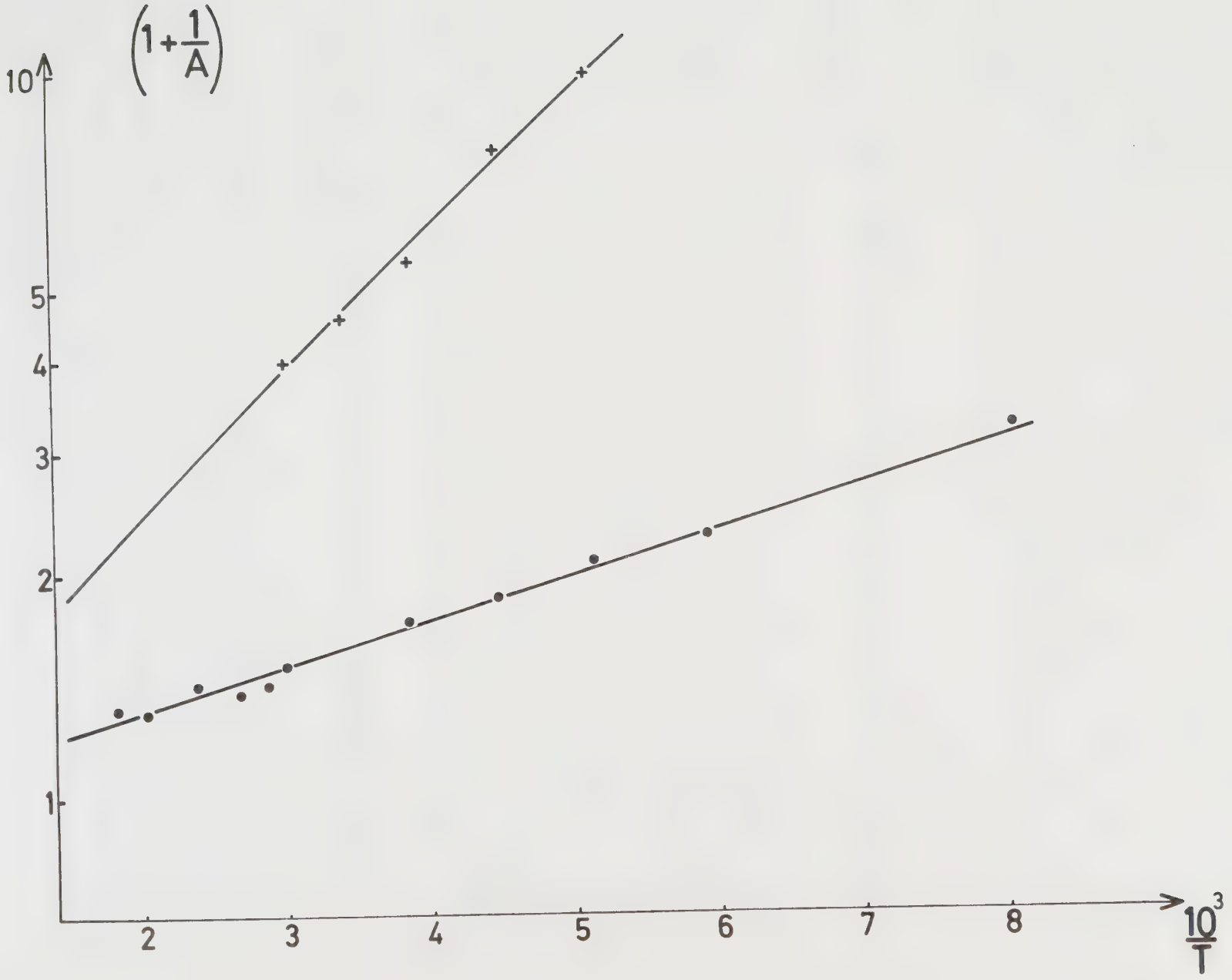
où A est l'aire du pic d'absorption, et $n_i = \{\exp(\frac{h\omega_i}{kT}) - 1\}^{-1}$.

Dans notre cas $\omega_1 \sim 3644\ cm^{-1}$

$\omega_2 \sim 100\ cm^{-1}$ ou $520\ cm^{-1}$

et dans le domaine de température étudié, nous avons toujours

Fig. 18 Variation, en fonction de la température, des intensités des pics satellites basse énergie à à 90 et 520 cm^{-1}


$\left(1+\frac{1}{A}\right)$
10
5
4
3
2
1
2
3
4
5
6
7
8
$\frac{10^3}{T}$

$$n_1 \sim 0 \quad \text{et} \quad A \propto n_2$$

Donc, la quantité $\mathrm{Log}(1 + \frac{1}{A})$ doit varier linéairement en fonction de $\frac{1}{T}$ avec une pente égale à $\frac{\hbar\omega_2}{k}$. La fig.(18) montre que cette loi est très bien suivie par le pic à 100 cm^{-1}, par contre, la droite qui passe par les autres points a une pente telle que $\omega_2 = 320\ cm^{-1}$, ce qui n'est pas la valeur expérimentale. Nous pouvons donc éliminer la possibilité d'un processus à deux phonons, ce qui est cohérent avec notre modèle, mais nous n'avons pas pu expliquer ce pic par une combinaison de trois phonons.

B. Les modes de vibration d'un microcristal et d'un monocristal

Notre modèle de couplage anharmonique et les calculs de dynamique de réseau permettent d'interpréter correctement les résultats expérimentaux du spectre satellite de la vibration OH^-. Cependant, les valeurs des fréquences fondamentales trouvées par différents auteurs montrent une certaine dispersion, et les résultats de notre calcul ne s'accordent pas avec les résultats expérimentaux de Wilkinson obtenus sur des monocristaux. De plus la validité de notre méthode de sommation directe des constantes de force sur un nombre limité d'atomes, et l'utilisation d'ondes planes dans un microcristal méritent certains commentaires.

a) Signification physique du vecteur d'onde de phonon dans un un microcristal

Classiquement, l'interaction phonon-photon dans un cristal infini obéit à deux lois : conservation de l'énergie et conservation de la quantité de mouvement. Cette dernière est une conséquence de la symétrie de translation du système, et entraîne que seuls des phonons de vecteur d'onde quasiment nuls peuvent interagir avec les photons, dont la longueur d'onde est très grande devant les dimensions de la maille élémentaire.

Cette relation peut aussi être vue sous un autre angle,

plus adapté à notre étude : elle traduit une cohérence de phase, tout au long du cristal, entre le champ électrique du photon et le moment dipolaire induit par le phonon ; si cette différence de phase n'est pas constante, le produit scalaire $\vec{M}.\vec{E}$ moyenné sur tout le cristal devient nul et il n'y a pas de couplage phonon-photon.

Si les dimensions du cristal deviennent très inférieures à la longueur d'onde du rayonnement incident, la notion de symétrie de translation, même approchée, disparaît, et nous devons alors nous demander si une vibration donnée induit un moment dipolaire dont le produit scalaire avec le champ électrique du photon n'est pas nul en moyenne sur l'échantillon. La vibration qui satisfait le mieux cette condition est celle dans laquelle le mouvement des ions est uniforme dans tout le microcristal, les différents sous-réseaux ayant des mouvements de translation relatifs. Elle correspond à un phonon de vecteur d'onde rigoureusement nul, dans la théorie classique de la dynamique de réseau avec conditions aux limites périodiques : elle est équivalente au "mode de Fröhlich" d'une petite sphère diélectrique dans un champ électrique périodique.

On peut penser à priori que la notion de vecteur d'onde et celle de phonon gardent un sens dans un petit cristal de taille L à condition que la longueur d'onde de la vibration dans le milieu soit très inférieure à L. En effet, un mode de vibration comprenant plusieurs oscillations dans l'échantillon ne doit pas être très influencé par la limitation due à la surface ; par contre, ce mode ne peut exister dans le cristal si le vecteur d'onde qui lui serait associé devient inférieur à 1/L. La seule vibration pouvant se coupler avec un champ électromagnétique de fréquence convenable est donc, d'après les arguments précédents, celle qui est uniforme sur tout le microcristal, et il est impossible de lui attribuer un caractère transverse ou longitudinal. Lorsque la taille du cristal croît, et dépasse la longueur d'onde du photon, c'est le phonon transverse optique de même $\vec{k}$ que le photon qui peut se coupler avec lui.

Le raisonnement précédent se situe dans l'approximation harmonique où toute interaction phonon-phonon est exclue et où

TABLE IV

Nombre de mailles comprises dans les sommes					
X,Y=1 Z=1	X,Y=2 Z=2	3 3	4 4	5 5	Symétries
3650	3639,5	3639,4	3639,4	3639,4	A_{1u}
3628,5	3612	3612,2	3612,3	3612,4	A_{1g}
672	643,4	642,7	642,3	642,1	$E_g(R)$
597,66	643,3	642,7	642,3	642,1	
527,8	597	594,4	593,5	593,2	$E_u(R)$
509,5	588	591,3	592,1	594,4	
364,5	368	369,2	369,4	369,5	A_{2u}
342,4	346,6	346,9	346,7	346,6	A_{2g}
321,2	315	313,8	313,4	313,3	$E_u(T)$
290,4	312	313,1	313,1	313,1	
243,4	224,2	222,9	222,7	222,6	$E_g(T)$
194,8	220,5	221,4	222	222,2	

Les fréquences sont en cm^{-1}

les divers modes de phonons sont alors séparés : il va être maintenant corroboré par l'utilisation de nos calculs de dynamique de réseau.

b) Approche mathématique

- Résultats pour $\vec{k} \sim 0$

Le calcul de la matrice dynamique d'un cristal lié par interactions coulombiennes conduit au problème délicat de la sommation des forces à longue distance : leur somme est lentement convergente et non uniforme quand $\vec{k} \to 0$, le résultat dépendant de la direction par laquelle $\vec{k}$ tend vers zéro. Ceci correspond à l'apparition du champ macroscopique qui est responsable de la séparation du mode longitudinal et du mode transverse à $\vec{k} = 0$. Par la méthode d'Ewald, cette somme très lente est remplacée par deux sommations rapidement convergentes, l'une dans l'espace réel, l'autre dans l'espace réciproque. La contribution du champ macroscopique non uniformément convergent peut ainsi être isolée (Born et Huang). Cette méthode est applicable dès que $\vec{k}$ est différent de zéro et suppose que la somme à calculer s'étende à l'infini : elle permet donc l'obtention des constantes de force d'un cristal infini.

Dans nos calculs, nous avons utilisé une méthode directe de sommation discrète de chaque constante de force exercée par les atomes voisins d'un atome donné : cette somme ne peut bien sûr être étendue qu'à un nombre fini d'interactions, et on peut penser à priori qu'elle est mieux adaptée à des calculs de dynamique de microcristaux.

Une comparaison entre ces deux méthodes s'impose, mais auparavant il est nécessaire de discuter de la convergence de cette sommation directe. Pour cela, nous avons, dans la table (IV), reporté les valeurs des fréquences à $\vec{k} = 0$ obtenues en incorporant dans la somme un nombre croissant de cellules élémentaires autour d'une cellule de référence prise comme origine : une bonne convergence est rapidement obtenue, le cristal apparaissant très vite

comme un milieu diélectrique uniformément polarisé. Lorsque $\vec{k}$ n'est plus nul, cette conclusion reste vraie pour les modes acoustiques ; les modes optiques présentant un comportement qui sera discuté plus loin.

Nous avons alors, au centre de la zone de Brillouin, utilisé les mêmes paramètres trouvés par la méthode de moindres carrés décrite plus haut, dans les deux formes de sommation précédentes. Les résultats sont décrits par la fig.(19) où nous n'avons reporté que les modes impairs. La partie I rappelle les valeurs des fréquences et les symétries des modes IR obtenues par la sommation directe. La partie II est issue de la méthode d'Ewald, $\vec{k}$ étant très petit et parallèle à l'axe $\vec{b}$. Les vibrations à 365.74, 280.15 et 337.02 sont tout à fait en accord, en valeur et en symétrie, avec celles trouvées par Wilkinson sur des monocristaux : 373 (EuR), 288 (EuT) et 334 ($A_{2u}T$). Il y a cependant un léger mélange rotation-translation dans la vibration à 280,15 cm^{-1} 826.12 et 315.66 cm^{-1} sont aussi impaires, mais sont inactives en infrarouge parce que longitudinales.

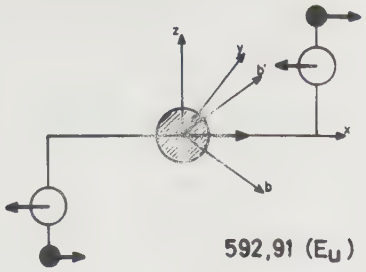
L'examen de la partie III permet d'arriver au même type de conclusions : $\vec{k}$ est parallèle à l'axe c et très petit, les modes à 365,74 et 365,73 d'une part, 280,15 d'autre part redeviennent dégénérés avec les fréquences et les symétries trouvées par Wilkinson, par contre le mode A_u, qui devient longitudinal, voit sa fréquence augmenter à 497,87.

L'examen de la première colonne de la fig.(19) indique clairement l'effet du champ macroscopique : dans un microcristal (sommation directe - partie I) il y a dégénérescence de deux modes à 592 cm^{-1} ; cette dégénérescence est levée par l'apparition d'un champ macroscopique en un mode longitudinal et un mode transverse, lorsque $\vec{k}$ n'est plus rigoureusement nul et que la somme est étendue à l'infini (partie II) ; elle n'est plus levée si l'une des vibrations ne peut être longitudinale (partie III).

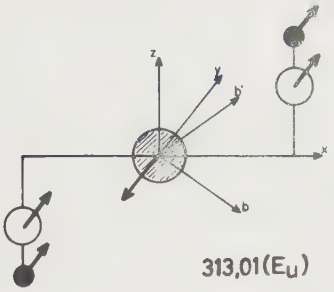
Tout ce qui précède indique que la divergence entre nos résultats expérimentaux et ceux de Wilkinson n'est qu'apparente : c'est une conséquences de la taille des cristaux et les deux méthodes de calcul, chacune adaptée à chaque cas, avec les mêmes

Fig. 19 Vibrations actives en infrarouge obtenues à $\vec{k} \sim 0$ par différentes méthodes avec les mêmes paramètres :

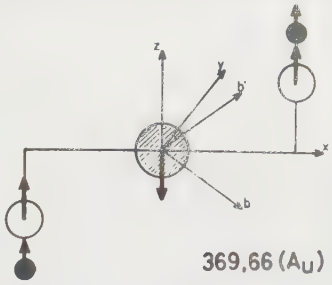
- Partie I : sommation directe des forces de Coulomb ; k = 0
- Partie II : méthode d'Ewald ; $k = 10^{-5} \times \frac{\pi}{a}$ le long de la direction b
- Partie III : méthode d'Ewald ; $k = 10^{-5} \times \frac{\pi}{c}$ le long de l'axe c



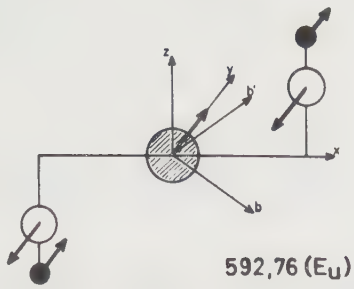
592,91 (E_u)



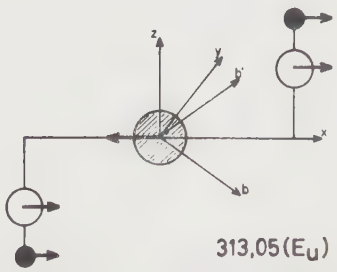
313,01(E_u)



369,66 (A_u)

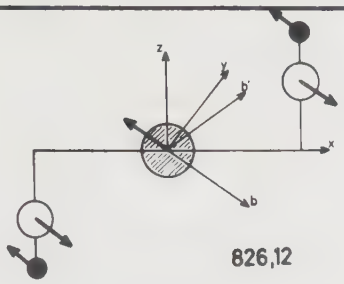


592,76 (E_u)

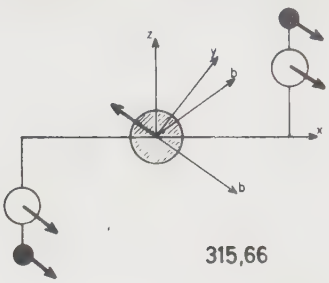


313,05(E_u)

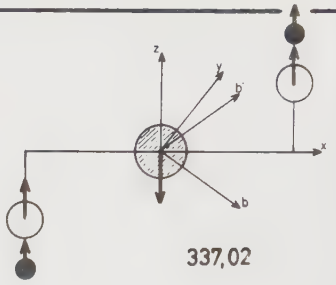
(I)



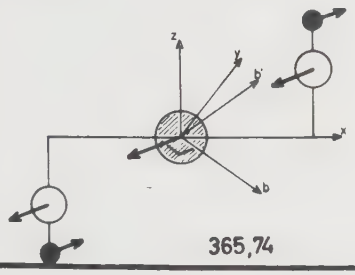
826,12



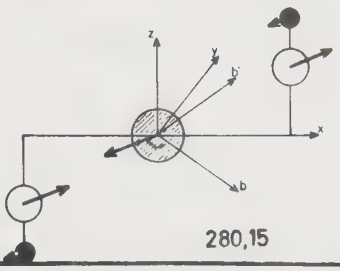
315,66



337,02

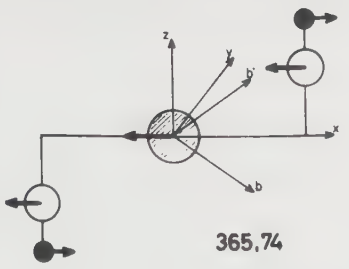


365,74

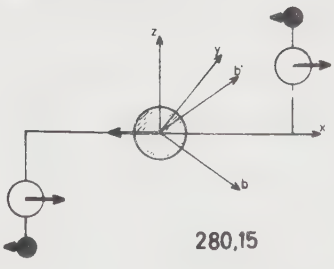


280,15

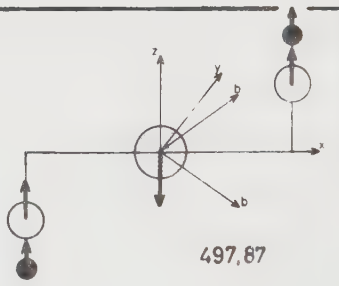
(II)



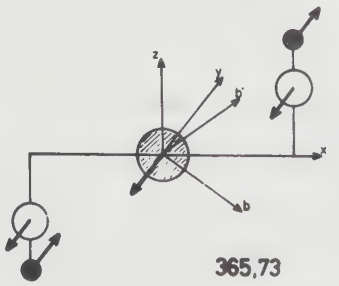
365,74



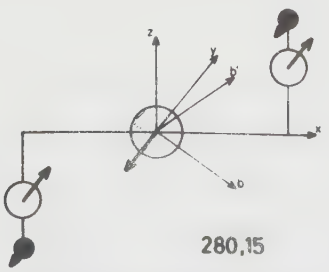
280,15



497,87



365,73



280,15

(III)

paramètres, permettent de faire le lien entre eux.

Nous ne nous sommes pas intéressés aux modes Raman : en effet, ils sont pairs par rapport à l'inversion et le champ qu'ils créent est nul sur chaque maille : les deux méthodes de calcul donnent bien le même résultat quelle que soit la valeur de $\vec{k}$.

- Comportement des courbes de dispersion en fonction de la limite de sommation

Nous avons enfin tracé les courbes de dispersion du mode $E_u(R)$ se propageant selon l'axe b. Plusieurs courbes, issues de sommations selon la méthode directe sur des domaines de plus en plus grands, ont été dessinées dans la fig.(20). Elles se superposent avec celle obtenue par la méthode d'Ewald dès que $\vec{k}$ atteind approximativement la valeur $\frac{1}{L}$, où L est la taille du domaine de la sommation directe correspondante ; nous remarquons aussi le comportement déjà cité des courbes d'Ewald qui tendent vers deux valeurs distinctes quand $\vec{k} \to 0$.

Ce comportement est une conséquence logique de nos hypothèses de calcul : approximation harmonique de modes indépendants et conditions aux limites périodiques. Effectuer une somme sur une taille limitée L revient en effet à considérer égal à L le domaine de périodicité des conditions de Born-Von Karman. Les solutions utilisées ne sont légitimes que dans le domaine de valeurs de $\vec{k}$ où les courbes de dispersion calculées par la méthode directe coïncident avec celles obtenues par la méthode d'Ewald : c'est ce que nous avions prédit au début de ce chapitre par des considérations phénoménologiques d'oscillations à l'intérieur du cristal.

Extrapolons le résultat de la fig.(20), c'est-à-dire faisons croître la taille L du cristal étudié vers l'infini : les fréquences à $\vec{k} = 0$ restent inchangées, mais elles vont subir une variation brutale dans le domaine compris entre 0 et $\Delta k \sim \frac{1}{L}$, pour rejoindre les valeurs trouvées par la méthode d'Ewald. Le tracé des courbes de dispersion n'a pas en lui-même un grand sens physique, car l'hypothèse d'ondes planes, dont il est issu, est sûrement inapplicable dans ce domaine ; seules les valeurs aux bornes

Fig. 20 Evolution des courbes de dispersion des modes $E_u(R)$ dans la direction (100) en fonction de l'étendue de la sommation

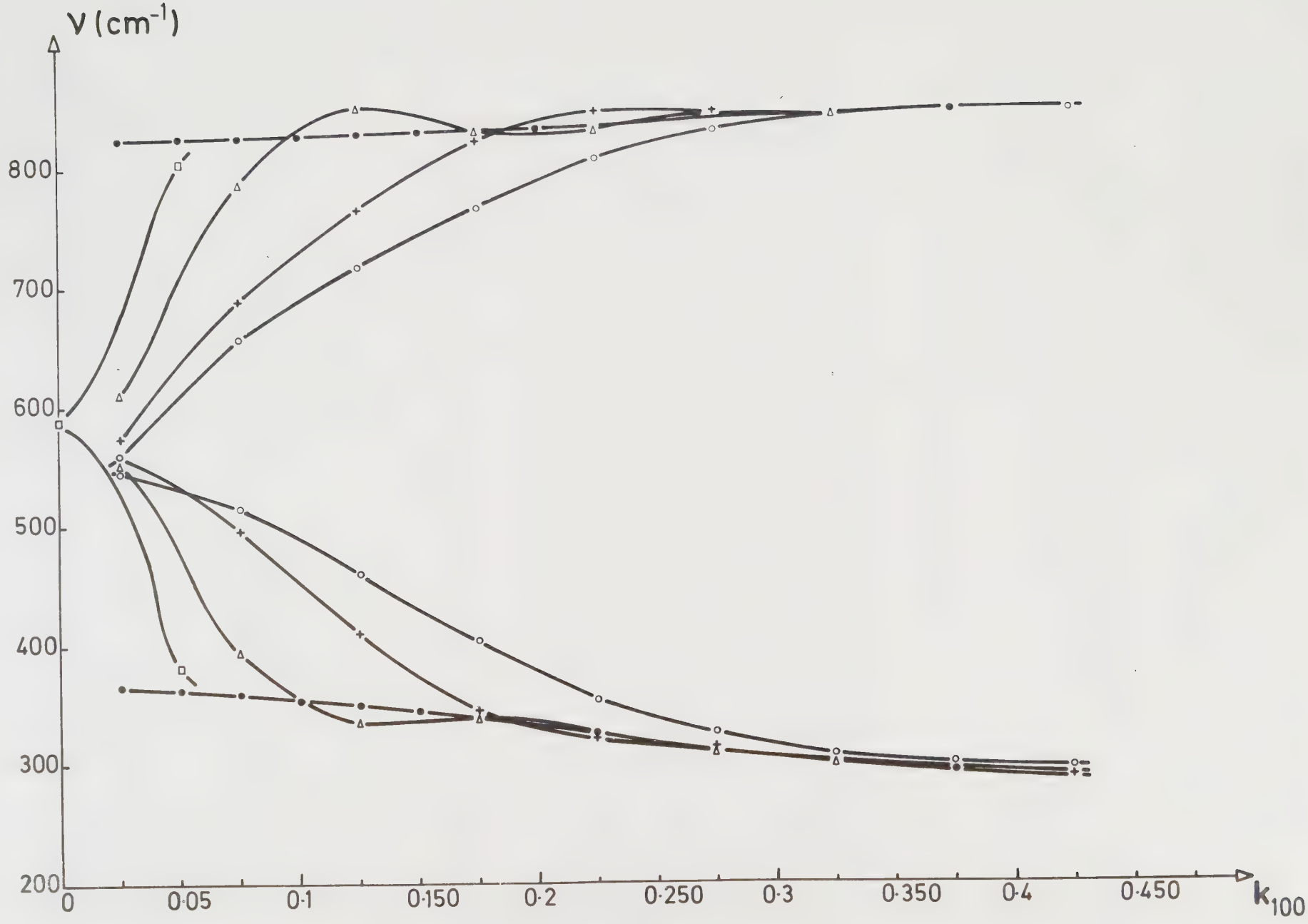
○ 2 mailles dans les directions a et b, 1 dans la direction c

\+ 3 mailles selon a et b, 2 selon c

△ 6 " " 5 "

□ 10 " " 10 "

Méthode d'Ewald avec les mêmes paramètres


ν (cm⁻¹)
800
700
600
500
400
300
200
0
0·05
0·1
0·150
0·2
0·250
0·3
0·350
0·4
0·450
k100

de l'intervalle, soit $\vec{k} = 0$ et $k \sim \frac{1}{L}$ ont une signification, ainsi que la discontinuité des fréquences. Ce comportement avait été signalé par Maradudin et Weiss[20] dans une étude mathématique de la dynamique de petites sphères d'halogénures alcalins.

Il nous reste à prouver que la taille du domaine de sommation n'affecte pas les valeurs des fréquences à $\vec{k} = 0$; le calcul à l'ordinateur a effectivement montré une bonne convergence des résultats, mais nous pouvons aller plus loin en analysant mathématiquement le problème.

- Discussion mathématique du cas $\vec{k} = 0$

Cohen et Keffer[21] signalent que les sommes dipolaires doivent être indépendantes des limites de sommation lorsque $\vec{k} = 0$. La table (IV) montre que les calculs numériques corroborent ceci lorsqu'on dépasse le voisinage immédiat de l'ion origine et il peut être facilement vérifié que seule la forme du domaine de sommation influence les valeurs des fréquences fondamentales à $\vec{k} = 0$. Nous pouvons aussi le montrer analytiquement en évaluant la différence entre les sommes de Coulomb prises sur deux volumes homothétiques. Il est bien entendu que nous négligeons, comme dans tout ce qui précède, d'éventuelles variations de constantes de force à la surface.

Soit S_1 la surface d'un volume V_1, dont l'équation de définition paramétrique peut s'écrire

$$x_i = \lambda_1 f_1(u,v) \quad i = 1,2,3 \quad \text{et} \quad \{u,v\} \in D$$

u et v déterminent les points de la surface.

Une surface S_2 homothétique peut être alors définie par

$$x_i = \lambda_2 f_1(u,v)$$

Le vecteur $\vec{f}(u,v)$ étant pris de l'ordre des distances interatomiques de la cellule élémentaire, les paramètres λ_1 et λ_2 définissent les tailles respectives des volumes V_1 et V_2.

La différence $\Delta_{ij}(\vec{a})$ entre la somme de Coulomb vue par un atome du volume V_1 et celle vue par un atome de type différent de la même cellule, du volume V_2, peut s'écrire

$$\Delta_{ij}(\vec{a}) = \iiint_V \frac{3(x_i-a_j)(x_j-a_j) - \delta_{ij}(\vec{x}-\vec{a})^2}{|\vec{x}-\vec{a}|^5}\, dV \qquad \text{(III.25)}$$

où V est le volume entre V_1 et V_2.

Nous avons remplacé la somme discrète par une intégrale, ce qui est légitime, nous l'avons vu, dès que V_1 ou V_2 comprennent plus de 3 cellules dans chaque direction.

. Traitons d'abord le cas $\vec{a} = 0$, c'est-à-dire la différence des sommes de Coulomb vues par le même atome dans des cristaux homothétiques

$$\Delta_{ij}(0) = \iiint_V \frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial}{\partial x_j}\frac{1}{|\vec{x}|}\, dV = \iint_{S_2} \frac{\partial}{\partial x_j}\frac{1}{|\vec{x}|}\, d\vec{\sigma}_i$$

$$- \iint_{S_1} \frac{\partial}{\partial x_j}\frac{1}{|\vec{x}|}\, d\vec{\sigma}_i \qquad \text{(III.26)}$$

en appliquant le terme de Gauss.

Avec $\vec{x} = \lambda_2 \vec{f}$ sur S_2

et $\vec{x} = \lambda_1 \vec{f}$ sur S_1

$$\Delta_{ij}(0) = \iint_D \frac{\lambda_2 f_j}{\lambda_2^3 (\Sigma f_k^2)^{3/2}} \lambda_2^2 \left(\frac{\partial f}{\partial u} \wedge \frac{\partial f}{\partial v}\right)_i du\, dv$$

$$- \iint_D \frac{\lambda_1 f_j}{\lambda_1^3 (\Sigma f_k^2)^{3/2}} \lambda_1^2 \left(\frac{\partial f}{\partial u} \wedge \frac{\partial f}{\partial v}\right)_i du\, dv = 0 \qquad \text{(III.27)}$$

Donc, lorsque $\vec{k} = 0$, la somme de Coulomb vue par un atome est indépendante du domaine de sommation à condition qu'il garde la même forme.

. Cas où $\vec{a} \neq 0$: nous étudions alors l'influence d'un changement d'origine.

Si $(\vec{a})$ est petit, nous pouvons développer $\Delta_{ij}(\vec{a})$

$$\Delta_{ij}(\vec{a}) = \Delta_{ij}(0) + a_s \iiint_V \frac{\partial}{\partial x_s} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{1}{|x|}\right) dV + a_s a_k \iiint_V \frac{\partial}{\partial x_s} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{1}{|x|} dV + \ldots \qquad \text{(III.28)}$$

Le premier terme est nul, ainsi que le second si l'origine est centre de symétrie des deux domaines. On peut alors transformer le 3^e terme par le théorème de Gauss

$$\Delta_{ij}(\vec{a}) = a_s a_k \left[\iint_{S_2} \frac{\partial}{\partial x_s} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{1}{|x|} d\sigma_i - \iint_{S_1} \right]$$

soit

$$\Delta_{ij}(a) = a_s a_k \left[\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_1^2} \right] \left[\iint_{S_o} \frac{\partial}{\partial x_s} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{1}{|x|} d\sigma_i \right] \qquad \text{(III.29)}$$

S_o est la surface définie par $\lambda = 1$, l'intégrale sur S_o est finie et on peut alors écrire

$$\Delta_{ij}(\vec{a}) \sim (a)^2 \left[\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_1^2} \right]$$

Nous nous intéressons à l'erreur commise en sommant sur une surface S_1 une somme dipolaire intéressant une surface S_2 homothétique mais beaucoup plus grande ; alors $\frac{1}{\lambda_2^2} << \frac{1}{\lambda_1^2}$ et

$$\Delta_{ij}(\vec{a}) \sim \frac{|a|^2}{\lambda_1^2}$$

L'erreur commise devient donc très petite dès que la somme est faite sur 4 ou 5 distances interatomiques.

Nous avons donc montré que les constantes de force, donc les fréquences, lorsque $\vec{k} = 0$, ne dépendent pratiquement que de la forme du microcristal et non de sa taille, et qu'une somme effectuée sur quelques distances interatomiques représente très bien le

comportement de tout microcristal homothétique.

Un cristal de taille macroscopique présente donc les mêmes fréquences à $\vec{k} = 0$ qu'un microcristal tel que ceux sur lesquels nous avons travaillé. Dès que $\vec{k}$ diffère de zéro, le champ macroscopique apparaît qui modifie les valeurs des fréquences fondamentales et leur donne les valeurs communément trouvées en IR sur des gros cristaux. Les valeurs à $\vec{k} = 0$ ne sont alors pas observables car la condition d'accord de phase phonon-photon impose la valeur du vecteur d'onde du phonon pouvant se coupler à la radiation électromagnétique. Nous pouvons enfin déterminer le domaine de validité de la relation de Lyddane-Sachs-Teller : elle n'est pas vérifiée à $\vec{k} = 0$ mais seulement lorsque $\vec{k}$ devient de l'ordre de l'inverse de la taille du cristal (considéré comme déjà assez gros). Ces conclusions sont en accord avec celles de Barron[25].

- Influence de la taille du cristal sur la densité d'états

Puisque nos courbes de dispersion reflètent celles d'un cristal infini dans le domaine $\frac{1}{L} < k < \frac{2\pi}{a}$, seule la contribution à la densité d'états provenant de cette région est exacte. Or, le nombre de fréquences tombant dans un domaine $\{k, k+\Delta k\}$ est proportionnel à k^3. Donc, on peut dire que, si les fréquences sont fausses dans une fraction $\frac{1}{n}$ de la zone de Brillouin (à partir du centre), la densité d'états est entachée d'une erreur de l'ordre de $\frac{1}{n^3}$, ce qui est très vite négligeable.

c) Influence de la taille du cristal sur la vibration OH^-

Dans la fig.(7), le mode de vibration OH^- se décompose en 3 pics, or cette décomposition ne s'observe pas sur des monocristaux. 3620 cm^{-1} est la fréquence de la vibration OH^- active en Raman, et il est raisonnable de penser que les règles de sélection Raman-IR sont modifiées par la perte de la symétrie de translation du système. La fréquence de vibration linéaire Raman est d'ailleurs visible dans les spectres de monocristaux (Oehler[4]) avec une intensité très faible ; en effet, les expériences doivent être

faites sur des échantillons très fins, et la symétrie du réseau en est perturbée.

L'apparition d'un pic à 3666 cm^{-1} est spécifique des microcristaux. Comme nous l'avons signalé précédemment, cette raie peut être attribuée à la vibration A_{1u} en bord de zone de Brillouin, la non symétrie de translation du système rendant possible l'interaction du photon IR avec des modes non uniformes ; ceci ne peut être qu'une hypothèse car la précision des calculs de dynamique du réseau n'est pas telle qu'on puisse assurer l'origine d'une fréquence particulière. Le comportement des courbes de dispersion des modes haute fréquence rend cependant cette interprétation plausible.

Dans les deux cas, l'existence de ces deux raies satellites qui ne sont pas prévues par la théorie des groupes, sont des conséquences de la taille finie des échantillons qui élimine, dans l'expression des règles de sélection, les conclusions provenant de la symétrie de translation du système.

IV. CONCLUSION

Le modèle que nous venons de présenter n'est pas absolument satisfaisant puisque la reproduction des intensités relatives entre modes acoustiques et modes optiques a nécessité une importante correction. Il représente cependant une étape dans la compréhension de ce type de phénomène, car ces corrections à postériori sont plus la conséquence de la simplicité des bases du calcul (qui ne demande aucun paramètre ajustable), que du principe même des interactions choisies. En effet, si le couplage anharmonique semble être différent pour les modes acoustiques et pour les modes optiques, dans chacun des groupes les intensités relatives sont bien interprétées sans hypothèse supplémentaire.

L'étude du spectre de phonons de $Ca(OH)_2$ est un cas intéressant de couplage d'un mode haute fréquence et des phonons basse

fréquence. Ce type d'interaction avait jusqu'à présent été étudié dans deux cas : transition électronique ou bien vibrations localisées d'impuretés incluses dans un réseau hôte. Ici, le couplage s'effectue entre modes de phonons d'un cristal parfait, mais nous voyons que les problèmes peuvent être abordés de la même manière.

Les calculs de dynamique de réseau nous ont amené à certaines conclusions sur les méthodes d'effectuer les sommes des interactions entre atomes et sur l'absorption infrarouge d'échantillons microcristallins. Il apparait en particulier qu'un résultat théorique impliquant une densité d'états de phonons ne sera pas entaché d'une très grosse erreur si le calcul est fait par sommation discrète sur un microcristal, mais alors les expériences servant de référence à la détermination des paramètres doivent être elles aussi procédées sur des microcristaux : même dans l'approximation harmonique des ondes planes qui a été la notre dans ce chapitre, les résultats expérimentaux dépendent de la taille et de la forme des échantillons.

Cette approximation ne peut être utilisée plus longtemps : le chapitre suivant va donc être consacré à une étude plus précise de l'interaction du rayonnement infrarouge avec des échantillons très petits, et ceci grâce à la connaissance plus détaillée que nous avons de leur dynamique.

o o
o

C H A P I T R E IV

ABSORPTION INFRAROUGE DE MICROCRISTAUX DE STRUCTURE NaCl

Une grande partie de la discussion des résultats du chapitre précédent a été centrée sur l'effet de taille des échantillons observés par absorption infrarouge : expérimentalement à cause de la dispersion des résultats dûs à des conditions d'étude différentes, d'un point de vue théorique par la relation entre les méthodes de calcul de la dynamique de réseau.

La théorie qui est développée ci-dessous est une approche microscopique du calcul du coefficient d'absorption d'un échantillon formé de microcristaux de structure NaCl, dispersés dans un support optiquement inactif. Nous avons choisi d'étudier ce type de solide ionique (ainsi que les oxydes réfractaires tels que MgO) car les modèles de dynamique sont maintenant bien connus et reflètent convenablement la réalité ; de plus, de nombreux travaux expérimentaux leur ont été consacrés. Un échantillon répond à la définition de microcristal lorsque sa taille est suffisante pour contenir un grand nombre d'atomes, tout en restant très inférieure à la longueur d'onde du rayonnement infrarouge pouvant interagir avec lui ; en général, il s'agit pour des solides ioniques, de parallélépipèdes rectangles dont les côtés sont compris entre 0,1 et 10 μ.

Contrairement à la théorie de type diélectrique de Ruppin et Englman qui ne tient que peu de compte de la structure discrète du réseau, il s'agit ici d'un calcul de dynamique de vibration des atomes du microcristal.

Nous avons déjà signalé que Maradudin et al[20,22,23] ont procédé à une analyse similaire, cependant leurs résultats sont peu comparables à l'expérience, les géométries habituellement étudiées étant assez lointaines de leur modèle d'échantillon.

L'existebce de la surface se traduit ici par l'apparition d'une modification des constantes de force des atomes concernés,

en plus de l'effet de coupure sur la périodicité du réseau : cette perturbation est responsable de l'apparition dans le spectre d'absorption de modes de vibration provenant de l'ensemble de la zone de Brillouin.

Alors que la discussion du chapitre précédent se plaçait dans l'approximation harmonique sans interaction entre phonons, la théorie qui va maintenant être développée permet un tel couplage et peut être rapprochée des calculs d'absorption infrarouge de cristaux contenant des défauts : il est alors bien connu que la perte de la symétrie de translation révèle l'ensemble de la densité d'états de phonons.

I. EXPRESSION LITTERALE DU COEFFICIENT D'ABSORPTION D'UN MICROCRISTAL

Le coefficient $\alpha(\omega)$ est lié à la partie imaginaire k de l'indice de réfraction complexe $n = \eta - ik$ du milieu par

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k}{c}$$

Nous allons donc calculer l'indice de réfraction du milieu (notre échantillon) ou bien, ce qui est équivalent, sa constante diélectrique. L'indice complexe a une double origine :

- Polarisabilité ionique : les vibrations du réseau, en déplaçant les ions de leur position d'équilibre, sont responsables de la polarisation du milieu.

- Polarisabilité électronique : les vibrations du cortège électronique de chaque ion par rapport au noyau se font à des fréquences beaucoup plus élevées et contribuent à la constante diélectrique haute fréquence ; nous en tiendrons compte par une susceptibilité χ_∞.

Le formalisme du raisonnement qui va suivre est identique à celui utilisé par M.V.Klein (Physics of Color Centers[43]) dans

le but d'étudier des défauts de réseau.

L'équation de mouvement d'un atome de masse M_S, de charge Z_S, situé au site S de la cellule L peut s'écrire :

$$- M_S\omega^2 U_\alpha(L\ S) + \sum_{L',S',\alpha'} \Phi''_{\alpha\alpha'}(LS,L'S')U_{\alpha'}(L'S')$$

$$+ i\ M_S\varepsilon.U_\alpha(LS) = Z_S\ E^\ell_\alpha \qquad \text{(IV.1)}$$

où $U_\alpha(L\ S)$ est la composante α du déplacement de cet atome par rapport à sa position d'équilibre.

Les constantes de force sont notées Φ'' et $\vec{E}^\ell$ est le champ électrique local agissant sur l'atome (L S). ε est une constante d'amortissement qu'on fera par la suite tendre vers 0_+.

Le calcul de la constante diélectrique du milieu nécessite la connaissance de la polarisation en fonction du champ électrique imposé : celui-ci va être relié au champ local par la formule de Lorentz

$$\vec{E}^\ell = \vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P} \qquad \text{(IV.2)}$$

Cette relation n'est vraie que pour un site possédant au moins la symétrie tétrahédrique ; c'est le cas des cristaux de structure NaCl, auxquels nous nous limiterons car leur dynamique est bien connue à l'heure actuelle.

L'utilisation de la formule de Lorentz (2) en tout site d'un cristal n'est possible que si la symétrie de translation du réseau préserve la symétrie tétrahédrique de la maille élémentaire origine : c'est une relation adaptée aux cristaux infinis. Cette condition définit ce que nous appellerons le microcristal idéal, ou non perturbé, dont chaque atome subit de la part de tout le reste du milieu des interactions possédant la symétrie convenable; la dynamique d'un tel échantillon est alors décrite par la matrice Φ.

Or, cette description n'est pas réaliste, car la surface introduit une perturbation qui modifie l'environnement de chaque

atome, et donc l'expression de Φ par apparition d'une quantité telle que

$$\Phi'' = \Phi + \Delta\Phi$$

Donc, utiliser la relation de Lorentz (2) pour décrire le champ local agissant sur un atome n'est possible qu'en tenant compte de l'écart qui existe en réalité à cette loi, écart traduit mathématiquement par $\Delta\Phi$. Dans les cristaux ioniques, les forces de liaison de Coulomb sont à longue distance et la perturbation due à la surface doit étendre son influence sur l'ensemble du microcristal.

Cependant, à la fin du calcul, nous supposerons que $\Delta\Phi$ est localisé au voisinage de la surface car c'est là que l'écart à la loi de Lorentz doit être le plus grand.

La composante α de la polarisation moyenne $\vec{P}$ provenant du mouvement ionique d'une part, de la distribution électronique de l'autre, peut s'écrire :

$$P_\alpha = \sum_{L'S'} \frac{Z_{S'} U_\alpha(L'S')}{N v_o} + \chi_\infty E_\alpha^{\ell} \qquad (IV.3)$$

v_o est le volume de la cellule unité, N le nombre de mailles du microcristal. En utilisant (2), on obtient :

$$P_\alpha = \sum_{L'S'} \frac{Z_{S'} U_\alpha(L'\ S')}{N\ v_o} + \chi_\infty(E_\alpha + \frac{4\pi}{3} P_\alpha) \qquad (IV.4)$$

D'où

$$P_\alpha(1 - \frac{4\pi}{3} \chi_\infty) = \sum_{L'S'} \frac{Z_{S'} U_\alpha(L'S')}{N\ v_o} + \chi_\infty E_\alpha \qquad (IV.5)$$

qui peut-être transformée en remplaçant χ_∞ par la relation de Lorentz-Lorenz

$$\frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \chi_\infty$$

soit $\quad 1 - \frac{4\pi}{3} \chi_\infty = \frac{3}{n_\infty^2 + 2}$,

en $$P_\alpha = \frac{n_\infty^2 + 2}{3N\ v_o} \sum_{L'S'} Z_{S'} U_\alpha(L'S') + \frac{n_\infty^2 - 1}{4\pi} E_\alpha \qquad (IV.6)$$

Les relations (1), (2) et (6) ensemble conduisent à l'expression suivante où seul apparaît le champ macroscopique

$$- M_S(\omega^2 - i\varepsilon)U_\alpha(LS) + \sum_{L'S'\alpha'} \left[\Phi''_{\alpha\alpha'}(LS,L'S') - \frac{4\pi(n_\infty^2+2)}{9N\ v_o} Z_S Z_{S'}\ \delta_{\alpha\alpha'} \right] U_{\alpha'}(L'S') = \left(\frac{n_\infty^2+2}{3}\right) Z_S E_\alpha \qquad (IV.7)$$

L'expression entre crochets est une nouvelle forme des constantes de force que nous noterons $\Phi'_{\alpha\alpha'}(LS,L'S')$.

Pour plus de commodité, nous allons utiliser une notation matricielle grâce aux définitions suivantes :

- $\underline{M}$ désigne la matrice de dimensions 3SN × 3SN et d'éléments

$$M(LS\alpha,L'S'\alpha') = M_S\ \delta_{LL'}\ \delta_{SS'}\ \delta_{\alpha\alpha'}.$$

- $\underline{\Phi}'$ est aussi une matrice carrée 3SN × 3SN d'éléments

$$\Phi'(LS\alpha,L'S'\alpha') = \phi'_{\alpha\alpha'}(LS,L'S')$$

- $\underline{U}$ devient un vecteur colonne défini par $U_\alpha(LS)$

- $\underline{Z}$ est une matrice rectangulaire (3 × 3SN) dont chaque colonne $\underline{Z}_\alpha$ ($\alpha = 1,2,3$) a pour éléments

$$Z_\alpha(L'S'\alpha') = Z_{S'}\ \delta_{\alpha\alpha'}.$$

E étant un vecteur (3 × 1) de composantes E_α, l'équation (7) peut se mettre sous la forme matricielle suivante

$$\{\underline{\phi}' - (\omega^2 - i\varepsilon)\underline{M}\}\underline{U} = \frac{n_\infty^2 + 2}{3}\ \underline{Z}.\underline{E} \qquad (IV.8)$$

dont la solution en $\underline{U}$

$$\underline{U} = \frac{I}{\underline{\phi}' - (\omega^2 - i\varepsilon)\underline{M}}\ \frac{n^2 + 2}{3}\ \underline{Z}.\underline{E} \qquad (IV.8)$$

doit être reportée dans l'expression (6) de la polarisation pour obtenir une relation entre $\vec{P}$ et $\vec{E}$.

Pour cela nous devons réécrire l'expression $\sum_{L'S'} Z_{S',U_\alpha}(L'S')$ sous forme matricielle faisant intervenir le vecteur $\underline{U}$. Nous pouvons en effet écrire

$$\sum_{L'S'} Z_{S',U_\alpha}(L'S') = \underset{\sim}{Z}_\alpha . \underline{U}$$

où $\underset{\sim}{Z}_\alpha$ représente le vecteur ligne transposé de $\underline{Z}_\alpha$. Donc

$$P_\alpha = \frac{(n_\infty^2 + 2)^2}{9N\, v_o} \left[\underset{\sim}{Z}_\alpha \frac{\underline{I}}{\underline{\Phi}' - (\omega^2 - i\varepsilon)\underline{M}} \underline{Z}_\alpha \right] E_\alpha + \frac{(n_\infty^2 - 1)}{4\pi} E\alpha \qquad (IV.10)$$

Comparant la relation (10) à la relation de Lorentz-Lorenz pour l'indice total du milieu n_t, soit

$$P_\alpha = \frac{n_t^2 - 1}{4\pi} E_\alpha \qquad (IV.11)$$

nous obtenons une expression de l'indice total du milieu

$$n_t^2 = n_\infty^2 + 4\pi \frac{(n_\infty^2 + 2)^2}{9Nv_o} \left[\underset{\sim}{Z}_\alpha \frac{\underline{I}}{\underline{\Phi}' - (\omega^2 - i\varepsilon)\underline{M}} \underline{Z}_\alpha \right] \qquad (IV.12)$$

Nous allons simplifier le problème en supposant que le champ électrique incident est polarisé suivant la direction 1 du cristal (100). Dans ce cas, seul le vecteur $\underline{Z}_1$ de la matrice $\underline{Z}$ nous intéresse. De plus, en multipliant le dénominateur et le numérateur de l'expression entre crochets par $\underline{M}^{-1/2}$, matrice diagonale dont les éléments sont les racines carrées des éléments de $\underline{M}$, on obtient

$$n_t^2 = n_\infty^2 + \frac{4\pi(n_\infty^2+2)^2}{9Nv_o} \left[\underset{\sim}{Z}_1 \underline{M}^{-1/2} \frac{\underline{I}}{\underline{\bar{A}} - (\omega^2 - i\varepsilon)\underline{I}} \underline{M}^{-1/2} \underline{Z}_1 \right] \qquad (IV.13)$$

où $\underline{\bar{A}} = \underline{M}^{-1/2} \underline{\Phi}' \underline{M}^{-1/2}$ est la matrice dynamique du cristal perturbé, car elle est définie à l'aide des constantes de force Φ', par

analogie avec la matrice dynamique $\underline{A}$ du cristal non perturbé.

L'expression $\dfrac{\underline{I}}{\overline{\underline{A}}-(\omega^2-i\varepsilon)\underline{I}}$ définit alors la fonction de Green du cristal perturbée $\overline{\underline{G}}(\omega^2-i\varepsilon)$; bien entendu, une fonction "non perturbée" $\underline{G}(\omega^2-i\varepsilon)$ peut être aussi construite à partir de la matrice $\underline{A}$.

$\overline{\underline{G}}$ s'exprime en fonction de $\underline{G}$ lorsqu'on relie $\overline{\underline{A}}$ et A sous la forme $\overline{\underline{A}} = \underline{A} + \underline{\Gamma}$

$\underline{\Gamma}$ est la matrice perturbation du système.

Nous pouvons écrire alors

$$\overline{\underline{G}} = \{\underline{A} - (\omega^2-i\varepsilon)\underline{I} + \underline{\Gamma}\}^{-1} = \{\underline{G}^{-1} + \Gamma\}^{-1}$$

Soit

$$\overline{\underline{G}} = \frac{\underline{I}}{\underline{I} + \underline{G\Gamma}}\,\underline{G} = \underline{G}\,\frac{\underline{I}}{\underline{I} + \underline{\Gamma G}} = \underline{G} - \underline{G\Gamma G} + \underline{G\Gamma G\Gamma G} + \ldots \qquad (IV.14)$$

Donc

$$\overline{\underline{G}} = \underline{G} - \underline{GTG} \quad \text{avec } \underline{T} = \underline{\Gamma} - \underline{\Gamma G\Gamma} + \underline{\Gamma G\Gamma G\Gamma} + \ldots \qquad (IV.15)$$

Revenant à l'équation (13), n_t est un nombre complexe

$$n_t = n + \Delta n - ik$$

où Δn et k représentent la variation d'indice réel, et l'absorption dues aux perturbations de surface,

$$n_t^2 = n^2 + (\Delta n)^2 + 2\Delta n.n \; - 2ik\{n+\Delta n\} - k^2$$

Donc, au premier ordre

$$k = - \mathrm{Im}.\left[\frac{2\pi(n_\infty^2+2)^2}{9Nv_o\, n}\,.(\tilde{\underline{Z}}_1\underline{M}^{-1/2}.\overline{\underline{G}}(\omega^2-i\varepsilon).\underline{M}^{-1/2}.\underline{Z}_1)\right] \qquad (IV.16)$$

Dans l'approximation harmonique, le terme d'amortissement de l'équation (1) n'existe pas, et nous devons simplement examiner l'expression précédente dans la limite $\varepsilon \to 0_+$.

Donc

$$\alpha(\omega) = - \lim_{\varepsilon \to 0_+} .\mathrm{Im}. \frac{4\pi(n_\infty^2+2)^2}{9Nv_o c} \quad \frac{\omega}{n}\left(\tilde{Z}_1 M^{-1/2}\, \underline{G}(\omega^2-i\varepsilon)\underline{M}^{-1/2}\underline{Z}_1\right) \tag{IV.17}$$

Les vecteurs propres de la matrice dynamique du cristal non perturbé sont repérés par le vecteur d'onde $\vec{k}$, la polarisation λ, et notés $|k\lambda>$ de sorte que

$$\underline{A}|k\lambda> = \omega_{k\lambda}^2 |\ \lambda> \tag{IV.18}$$

$|k\lambda>$ est ainsi un vecteur de dimension 3 SN, dont chaque composante s'écrit :

$$|k\lambda>_{LS\alpha} \equiv v_{k\lambda}(LS\alpha) = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp\{i\vec{k}.\vec{L}_S\}\varepsilon_{k\lambda}^{S\alpha} \tag{IV.19}$$

$\varepsilon_{k\lambda}^{S\alpha}$ est l'une des composantes du vecteur de polarisation du phonon.

Les déplacements $\underline{U}$ des ions du cristal correspondant à la vibration $\vec{k}\lambda$ sont les vecteurs propres de la matrice $\underline{\varphi}$: ils sont reliés aux $\underline{v}$ par la relation matricielle

$$\underline{v} = \underline{M}^{-1/2}\underline{U}.$$

et peuvent s'écrire

$$U_\alpha^{k\lambda}(LS) = \frac{1}{\sqrt{NM_S}} \exp\{i\vec{k}.\vec{L}_S\}\varepsilon_{k\lambda}^{S\alpha} \tag{IV.20}$$

Le système de vecteurs $\underline{v}$ est souvent employé à cause de ses propriétés d'orthogonalité et de fermeture, soit

$$\underline{I} = \sum_{k\lambda} |k\lambda><k\lambda| \tag{IV.21}$$

(18) et (21) permettent alors d'écrire

$$\underline{G}(\omega^2-i\varepsilon) = \sum_{k,\lambda} \{\underline{A} - (\omega^2-i\varepsilon)\underline{I}\}^{-1}|k\lambda><k\lambda|$$

$$= \sum_{k\lambda} \frac{|k\lambda><k\lambda|}{\omega_{k\lambda}^2 - (\omega^2-i\varepsilon)} \tag{IV.22}$$

Ce qui donne à $\underline{G}$ une forme analytique utilisable dans les calculs.

II. SIGNIFICATION PHYSIQUE DES TERMES, EXPRESSION FINALE DU COEFFICIENT D'ABSORPTION

Dans l'équation (8), le vecteur $\underline{Z}$ a été introduit pour des raisons purement mathématiques d'écriture matricielle : nous devons lui donner une signification plus apte à la poursuite des calculs.

En effet, le vecteur $\underline{M}^{-1/2}\underline{Z}_1$ a pour amplitude

- $\frac{e_+}{\sqrt{M_+}}$ pour tous les ions positifs.
- $\frac{e_-}{\sqrt{M_-}}$ pour tous les ions négatifs.

Il décrit donc un mouvement du cristal où chaque sous-réseau se déplace par rapport à l'autre, dans une vibration sans dépendance spatiale qui crée une polarisation uniforme dans le milieu. Le vecteur $|M^{-1/2}.Z_1>$ est donc proportionnel au vecteur propre de vecteur d'onde nul, que nous noterons $|F>$ par analogie au mode de Fröhlich d'une petite sphère diélectrique, et qui s'écrit en vertu de (19)

$$|F>_{S,1} = \frac{1}{\sqrt{N}}\,\varepsilon_o^{S1}$$

L'indice 0 résumant les caractéristiques de ce mode de phonon, l'exposant 1 rappelant que nous nous sommes limités à un champ électrique incident polarisé dans la direction 1.
ε_o^{S1} doit satisfaire à deux conditions qui détermineront le coefficient de proportionnalité entre $|M^{-1/2}Z_1>$ et $|F>$:

- normalisation $|\varepsilon_o^{11}|^2 + |\varepsilon_o^{21}|^2 = 1$ où l'indice S prend les deux valeurs correspondant aux deux atomes de la maille

- invariance du centre de gravité du microcristal car il s'agit d'un mode optique

$$\sqrt{M_1}\ |\varepsilon_o^{11}| = \sqrt{M_2}|\varepsilon_o^{21}|$$

Des deux relations précédentes, on tire

$$\underline{M}^{-1/2}\underline{Z}_1 = e\sqrt{\frac{N}{\mu}}\ |F>$$

où μ est la masse réduite du système des deux ions M_1 et M_2.

L'équation (17) devient :

$$\alpha|\omega| = -\lim_{\varepsilon\to 0_+} .\mathrm{Im}.\left[\frac{4\pi(n_\infty^2+2)^2\omega\ e^2}{9\mu v_o c\ n} <F|\underline{\overline{G}}(\omega^2-i\varepsilon)|F>\right] \qquad (IV.23)$$

Par définition, $|F>$ est un vecteur propre du microcristal non perturbé ; en effet, l'utilisation de (22) conduit à

$$\underline{G}|F> = \frac{1}{\omega_F^2 - (\omega^2-i\varepsilon)}\ |F> \qquad (IV.24)$$

où ω_F est la fréquence propre correspondante. Nous devons évaluer $\underline{\overline{G}}|F>$ qui entre dans l'équation (23). Il est pour cela raisonnable de supposer que la perturbation $\underline{\Gamma}$ provoque d'une part un déplacement de la fréquence ω_F, d'autre part l'apparition d'absorptions supplémentaires. Ceci peut être exprimé mathématiquement en écrivant :

$$\underline{\overline{G}}|F> = \frac{1}{\omega_F^2 - (\omega^2-i\varepsilon) + \Delta(\omega)}\ |F> \qquad (IV.25)$$

où $\Delta(\omega) = A(\omega) + iC(\omega)$ comprend un éventuel déplacement de ω_F (par la partie réelle A) et une modification du spectre (par la partie imaginaire C).

En développant (25) en série par rapport à $\Delta(\omega)$, on obtient

$$\underline{\overline{G}}|F> = \frac{|F>}{\omega_F^2 - (\omega^2-i\varepsilon)} - \Delta(\omega)\ \frac{|F>}{\{\omega_F^2-(\omega^2-i\varepsilon)\}^2} + \ldots \qquad (IV.26)$$

d'où

$$\langle F|\bar{G}|F\rangle = \frac{\langle F|F\rangle}{\omega_F^2 - (\omega^2 - i\varepsilon)} - \Delta(\omega)\,\frac{\langle F|F\rangle}{\{\omega_F^2 - (\omega^2 - i\varepsilon)\}^2} + \ldots \quad \text{(IV.27)}$$

que nous comparons à une autre expression tirée de (14)

$$\langle F|\bar{G}|F\rangle = \langle F|G|F\rangle - \langle F|G\Gamma G|F\rangle + \langle F|G\Gamma G|G|F\rangle$$

$$= \frac{\langle F|F\rangle}{\{\omega_F^2 - (\omega^2 - i\varepsilon)\}} - \frac{\langle F|\Gamma|F\rangle}{\{\omega_F^2 - (\omega^2 - i\varepsilon)\}^2} + \frac{\langle F|\Gamma G\Gamma|F\rangle}{\{\omega_F^2 - (\omega^2 - i\varepsilon)\}^2} + \ldots \quad \text{(IV.28)}$$

En égalant les termes des développements (27) et (28) $\Delta(\omega)$ s'écrit alors sous la forme

$$+\ \Delta(\omega) = \langle F|\Gamma|F\rangle - \langle F|\Gamma G\Gamma|F\rangle'$$

ou bien, à cause de (22)

$$\Delta(\omega) = \langle F|\Gamma|F\rangle - \sum_{k\lambda}{}' \frac{|\langle F|\Gamma|k\lambda\rangle|^2}{\{\omega_{k\lambda}^2 - (\omega^2 - i\varepsilon)\}} \quad \text{(IV.29)}$$

Le signe ($'$) indique que le terme $\omega_{k\lambda} = \omega_F$ doit être omis de la somme : celui-ci s'incorpore en effet au terme en $\{\omega_F^2 - (\omega^2 - i\varepsilon)\}^{-3}$.

Le modèle de perturbation de surface que nous développerons dans le paragraphe suivant permet à ce stade de considérer $\langle F|\Gamma|F\rangle$ comme réel ; en effet, d'après l'expression (19) des vecteurs propres de phonons, $|F\rangle$, qui n'a pas de dépendance spatiale, est un vecteur réel, et Γ, qui mesure une variation des constantes de force Φ, est aussi une quantité réelle. Dans ce cas

$$A(\omega) = \langle F|\Gamma|F\rangle - \mathrm{Re}.\sum_{k\lambda}{}' \frac{|\langle F|\Gamma|F\rangle|^2}{\{\omega_{k\lambda}^2 - (\omega^2 - i\varepsilon)\}} \quad \text{(IV.30)}$$

et :

$$C(\omega) = -\,\mathrm{Im}.\sum_{k\lambda}{}' \frac{|\langle F|\Gamma|F\rangle|^2}{\{\omega_k^2 - (\omega^2 - i\varepsilon)\}} \quad \text{(IV.31)}$$

L'expression (23) du coefficient d'absorption nécessite le passage à la limite $\varepsilon \to 0_+$. En utilisant l'identité

$$- \lim_{\varepsilon \to 0_+} \mathrm{Im}. \frac{1}{\omega_k^2 - (\omega^2 - i\varepsilon)} = \frac{+\pi}{2\omega} \delta(\omega - \omega_{k\lambda})$$

$C(\omega)$ peut s'écrire

$$C(\omega) = + \frac{\pi}{2\omega} \sum_{k\lambda}{}' |\langle F|\Gamma|k\lambda\rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{k\lambda}) \qquad \text{(IV.32)}$$

qui représente une densité d'états (à cause de la somme $\sum_{k\lambda} \delta(\omega - \omega_{k\lambda})$) perturbée par le coefficient $|\langle F|\Gamma|k\lambda\rangle|^2$.

$\alpha(\omega)$ peut alors s'exprimer sous une forme plus précise, issue de (23)

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi^2 (n_\infty^2 + 2)^2 e^2}{9\mu v_o cn} \frac{B(\omega)}{\{(\omega_F^2 - \omega^2) + A(\omega)\}^2 + \{C(\omega)\}^2} \qquad \text{(IV.33)}$$

avec $B(\omega) = + \frac{2\omega}{\pi} C(\omega) = \sum_{k\lambda}{}' |\langle F|\Gamma|k\lambda\rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{k\lambda})$

$\{C(\omega)\}^2$ prend une forme analytique simple si on utilise (32)

$$\{C(\omega)\}^2 = \frac{\pi^2}{4\omega^2} \sum_{k\lambda}{}' \sum_{k'\lambda'}{}' |\langle F|\Gamma|k\lambda\rangle|^2 |\langle F|\Gamma|k'\lambda'\rangle|^2 \times \delta(\omega - \omega_{k\lambda}) \delta(\omega - \omega_{k'\lambda'})$$

$$= \frac{\pi^2}{4\omega^2} \sum_{k\lambda}{}' |\langle F|\Gamma|k\lambda\rangle|^4. \qquad \text{(IV.34)}$$

Le coefficient d'absorption a donc une forme analytique proche d'une Lorentzienne, multipliée par la quantité $B(\omega)$. Celle-ci apporte en effet la contribution de tous les modes du réseau à l'absorption infrarouge et lui donne sa structure ; elle explique l'existence d'absorptions au voisinage de ω_{TO} et ω_{LO} qui n'étaient pas prévues par la théorie électrodynamique, et sont des conséquences de la perte de la symétrie de translation des constantes de force. Le maximum d'absorption est déplacé, par rapport à ω_F, d'une

quantité mesurée par $A(\omega)$. En effet, le premier terme au dénominateur s'annule pour

$$\omega_{F'}^2 = \omega_F^2 + A(\omega)$$

$\{C(\omega)\}^2$ au dénominateur représente la largeur de la Lorentzienne, et est une fonction simple de ω.

III. MODELE DE PERTURBATION DE SURFACE

Expressions de $A(\omega)$ et $B(\omega)$

$\Delta(\omega)$ est une fonction des vecteurs propres et des fréquences propres du microcristal perturbé ; or, même pour un échantillon de 0,1 μ de côté, la taille des matrices à diagonaliser empêche une connaissance exacte de ces quantités. Nous devons donc nous contenter d'une approximation que les résultats du chapitre III nous aident à trouver : en effet, nous avons vu que, dans l'hypothèse harmonique avec conditions aux limites périodiques, le modèle du cristal infini décrit correctement la dynamique d'un microcristal pour des valeurs du vecteur d'onde supérieures à $\frac{1}{L}$, où L est la taille du microcristal. Nous pouvons donc utiliser les quantités trouvées à partir d'un modèle usuel de dynamique du réseau infini en respectant la condition sur $\vec{k}$; les vecteurs propres, de la forme algébrique suivante

$$|k\lambda\rangle_{LS\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp\{i\vec{k}.\vec{L}_S\}\varepsilon_{k\lambda}^{S\alpha}$$

sont parfaitement connus dans la mesure où le calcul numérique traité par ordinateur fournit les composantes du vecteur de polarisation $\overrightarrow{\varepsilon_{k\lambda}}$ associé à la fréquence $\omega_{k\lambda}$. Remarquons que cette manière de procéder est en accord avec la théorie générale des perturbations, qui utilise les quantités à l'ordre zéro pour obtenir les valeurs perturbées.

Nous devons enfin connaître une expression analytique de l'opérateur de perturbation Γ. Γ est directement lié à la variation des constantes de force subie par les atomes du microcristal à cause de la surface. En effet, nous avons vu que la définition de Γ était

$$\underline{\bar{A}} = \underline{A} + \underline{\Gamma}$$

relation entre les matrices dynamiques des échantillons perturbé et non perturbé, alors que $\underline{A}$ se relie à la matrice $\underline{\Phi}$ des constantes de force par

$$\underline{A} = \underline{M}^{-1/2}\ \underline{\Phi}\ \underline{M}^{-1/2}$$

Donc

$$\underline{\Gamma} = \underline{M}^{-1/2}\ \underline{\Delta\phi}\ \underline{M}^{-1/2}$$

Malgré l'existence de forces coulombiennes à longue distance, nous supposons en première approximation que Γ limite son influence aux atomes de la surface. Cela se traduit mathématiquement dans l'expression de l'élément de matrice $\langle F|\Gamma|k\lambda\rangle$: la sommation, qui aurait dû être étendue à l'ensemble des atomes du microcristal, se réduit aux termes concernant uniquement les ions de la surface. Une constante de force supplémentaire agit sur les seuls ions de la surface, lorsque ceux-ci sont déplacés de leur position d'équilibre ; elle est normale à la surface par raison de symétrie et a la même valeur pour les deux types d'atomes.

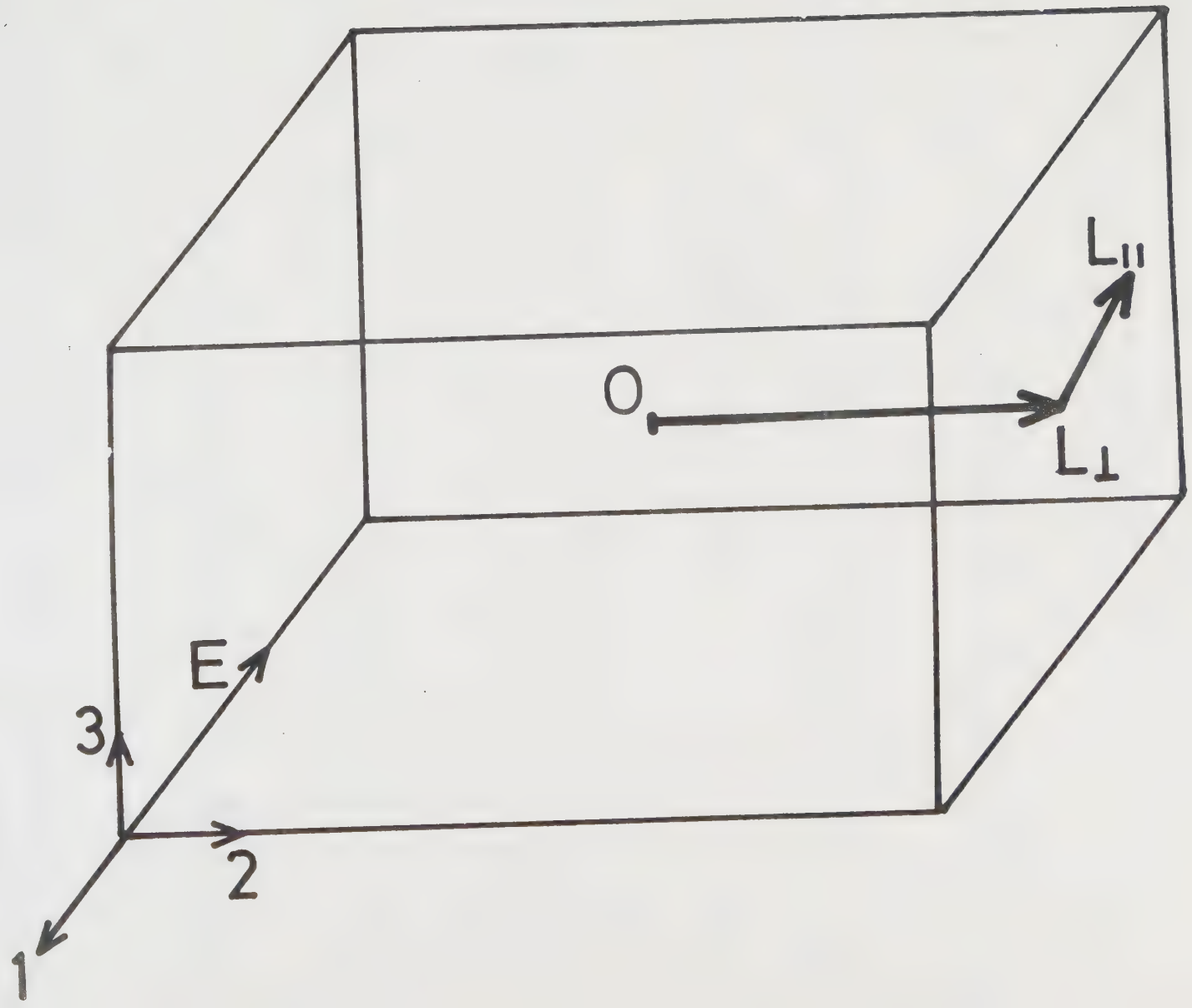
Donc, pour un ion au site (L,S) d'une des deux surfaces perpendiculaires à l'axe 1 de l'échantillon cubique, la perturbation $\Delta\phi$ s'exprime par

$$\Delta\phi_{\alpha\alpha'}(LS,L'S') = \Delta\Phi\ \delta_{1\alpha'}\ \delta_{LL'}\ \delta_{SS'}$$

ce qui permet d'écrire algébriquement l'élément de matrice $\langle F|\Gamma|k\lambda\rangle$ si on utilise les expressions de $\langle F|$ et de $|k\lambda\rangle$

$$\langle F|\Gamma|k\lambda\rangle = \frac{1}{N}\sum_{S} e^{i\vec{k}.\vec{L}}\left[\frac{\Delta\phi}{M_1}\ \varepsilon_k^{11}\ \varepsilon_o^{11} + \frac{\Delta\phi}{M_2}\ \varepsilon^{21}\ \varepsilon_o^{21}\ e^{i\vec{k}.\vec{a}}\right] \quad \text{(IV.35)}$$

Fig. 21 Notation utilisée dans l'étude des microcristaux de type NaCl


$L_{\parallel}$
O
$L_{\perp}$
E
3
2
1

où S signifie que la somme est étendue aux atomes de la surface, et où $\vec{a}$ est le vecteur joignant deux atomes d'une même maille : $\vec{L}_S = \vec{L} + \vec{a}$ définit la position du 2^e atome si $\vec{L}$ définit celle du premier.

Considérons d'abord la partie de la somme englobant les atomes de l'une des faces, S_1, perpendiculaire à l'axe 1.

$\vec{L}$ peut se décomposer en $\vec{L}_{//}$ et $\vec{L}_{\perp}$ par rapport à cette surface, de même que $\vec{k} = \vec{k}_{//} + \vec{k}_{\perp}$ (Fig.21).
Alors

$$\langle F|\Gamma|k\lambda\rangle = \frac{\Delta\phi}{N} e^{ik_{\perp}.L_{\perp}} \left[\sum_{S_1} e^{i\vec{k}_{//}.\vec{L}_{//}}\right]\left[\frac{\varepsilon_k^{11}.\varepsilon_o^{11}}{M_1} + \frac{\varepsilon_k^{21}.\varepsilon_o^{21}}{M_2} e^{i\vec{k}_{//}.\vec{a}}\right] \quad (IV.36)$$

Etendue à tous les atomes d'un plan infini, la somme $\sum e^{i\vec{k}_{//}.\vec{L}_{//}}$ donnerait $\delta(k_{//})$; ici, elle se réduit à une expression de la forme

$$f(k_{//}) = \frac{\sin k_{//}(\frac{N_2}{2})a}{\sin \frac{k_{//}a}{2}} \times \frac{\sin k_{//}(\frac{N_3}{2})a}{\sin \frac{k_{//}a}{2}} \quad (IV.37)$$

où N_2 et N_3 sont les nombres d'atomes le long des deux axes de la face S_1. $f(k_{//})$ ne prend de valeur notable que lorsque $k_{//} = 0$ en dépit du domaine fini de sommation qui donne une certaine largeur à la distribution. Lorsque $k_{//} = 0$, $f(k_{//})$ devient égale à N_S, nombre d'atomes de la surface.

La somme sur l'autre surface, S_1', perpendiculaire à l'axe 1 diffère de l'expression (36) par le seul changement de $L_{\perp}$ en $-L_{\perp}$. Sur l'ensemble des deux faces 1 et 2, $\langle F|\Gamma|k\lambda\rangle$ s'écrit

$$\langle F|\Gamma|k\lambda\rangle = 2\Delta\Phi \frac{N_S}{N} \cos k_{\perp}L_{\perp}\left[\frac{\varepsilon_k^{11}.\varepsilon_o^{11}}{M_1} + \frac{\varepsilon_k^{21}.\varepsilon_o^{21}}{M_2}\right] \quad (IV.38)$$

avec $k_{//} = 0$

qui est aussi valable pour les autres couples de surface de l'échantillon à condition d'utiliser la valeur N_S convenable.

Les expressions (30) et (32) de $A(\omega)$ et $B(\omega)$ sont des sommes sur k et λ des carrés des quantités calculées par (38) : nous

pouvons donc ne retenir que la moyenne sur k pour arriver au résultat final

$$|\langle F|\Gamma|k\lambda\rangle|^2 = 2\Delta\Phi^2 \left(\frac{N_S}{N}\right)^2 \left[\frac{\varepsilon_{k\lambda}^{11} \cdot \varepsilon_o^{11}}{M_1} + \frac{\varepsilon_{k\lambda}^{21} \cdot \varepsilon_o^{21}}{M_2}\right]^2 \quad \text{(IV.39)}$$

Nous venons de voir que les seuls phonons apportant une contribution à l'expression précédente sont ceux pour lesquels la composante le long de la face considérée est nulle. Le produit scalaire $\vec{\varepsilon}_{k\lambda}.\vec{\varepsilon}_o$ fait ensuite un choix parmi les branches de phonons correspondant à une direction $\vec{k}$ donnée : il faut que les déplacements associés aient une composante suivant l'axe 1 non nulle. Donc, seules 3 branches sont à considérer dans le calcul :

. $\vec{k}$ // (100) : ce sont les modes longitudinaux qui apparaîtront.

. $\vec{k}$ // (010) ou (001) : ce sont les modes transverses.

A l'aide de l'expression (39), $B(\omega)$ se calcule facilement puisque le programme donne les composantes des vecteurs propres associés à une valeur propre déterminée.

Le premier terme de $A(\omega)$, soit $\langle F|\Gamma|F\rangle$, est un cas particulier de l'expression (38) de $\langle F|\Gamma|k\lambda\rangle$

$$\langle F|\Gamma|F\rangle = 2\Delta\Phi \frac{N_S}{N}\left[\frac{(\varepsilon_o^{11})^2}{M_1} + \frac{(\varepsilon_o^{21})^2}{M_2}\right] \quad \text{(IV.40)}$$

avec $\varepsilon_o^{11} = \sqrt{\frac{\mu}{M_1}}$ $\varepsilon_o^{22} = \sqrt{\frac{\mu}{M_2}}$ $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$

Donc

$$\langle F|\Gamma|F\rangle = 2\Delta\Phi \frac{N_S}{N} \mu \left[\frac{1}{M_1^2} + \frac{1}{M_2^2}\right] \quad \text{(IV.41)}$$

Le deuxième terme est plus compliqué et peut être évalué à partir de $B(\omega)$, par une méthode suggérée par Sievers et al[47].

Cependant, nous voyons dans le développement en série de l'équation (28), que ce terme est une quantité d'ordre supérieur à l'élément $\langle F|\Gamma|F\rangle$: nous le négligerons donc dans nos calculs.

Expression des autres quantités intervenant dans $\alpha(\omega)$

Dans l'expression complète de $\alpha(\omega)$ entre la fréquence ω_F que nous avons définie comme la fréquence de la vibration uniforme du microcristal non perturbé par la surface ; il est expérimentalement reconnu que cette valeur dépend de la densité de microcristaux du système réel étudié [30]. Genzel et Martin[31] ont donné de ce phénomène une explication électrodynamique satisfaisante : ils introduisent les valeurs moyennes des champs et polarisations du milieu composite pour calculer une constante diélectrique apparente. Celle-ci présente une résonance à la fréquence ω_F définie par

$$\omega_F^2 = \omega_{TO}^2 \frac{\varepsilon_o(1-f) + \varepsilon_m(2+f)}{\varepsilon_\infty(1-f) + \varepsilon_m(2+f)} \qquad (IV.42)$$

Lorsque la densité f de particules tend vers zéro, ω_F tend vers la fréquence de Fröhlich classique qui décrit en effet la résonance d'une particule. Inversement, quand f tend vers 1, on retrouve ω_{TO} qui, dans l'approximation harmonique, est la fréquence où se situe l'absorption du cristal. Le calcul de Genzel et Martin s'applique à des petites sphères ; nous le supposerons utilisable dans notre cas, où la géométrie différente est cependant moyennée par la désorientation des microcristaux.

IV. RESULTATS NUMERIQUES

Avant de décrire réellement les résultats numériques obtenus après les calculs sur ordinateur, certaines conséquences qualitatives peuvent être déduites des expressions littérales.

A. Influence de la taille du cristal

Nous continuons à supposer que les échantillons sont des cubes de côté L. Ceci n'est absolument pas nécessaire, comme nous

le verrons par la suite, mais simplifie ici le raisonnement qui peut être déduit de la seule expression (39).

On peut alors écrire

$$N_S \propto L^2 \qquad N \propto L^3$$

$$A(\omega) \simeq \langle F|\Gamma|F\rangle \propto \frac{N_S}{N} \sim \frac{1}{L}$$

$$B(\omega) \propto \sum_{k\lambda} |\langle F|\Gamma|k\lambda\rangle|^2 \, \delta(\omega-\omega_{k\lambda}) \propto N\left(\frac{N_S}{N}\right)^2 = N_S\left(\frac{N_S}{N}\right) \sim L$$

$$\{C(\omega)\}^2 \propto \sum_{k\lambda} |\langle F|\Gamma|k\lambda\rangle|^4 \propto N\left(\frac{N_S}{N}\right)^4 = N_S\left(\frac{N_S}{N}\right)^3 \sim \frac{1}{L} \qquad \text{(IV.43)}$$

Donc, supposant que les échantillons soient faits de micro-cristaux de taille croissante, nous pouvons en déduire que :

- Le déplacement en fréquence du maximum, dû à la perturbation de surface, tend vers zéro, et conjointement ω_F tend vers ω_{TO} si la densité de particules augmente.

- La largeur $\{C(\omega)\}^2$ tend vers zéro : le spectre tend vers une seule raie à la fréquence $\omega_{F'}$, avec des modifications dues à $B(\omega)$ relativement moins importantes.

On devrait obtenir, à la limite, la forme de l'absorption d'un échantillon massif bien qu'à ce stade la densité de particules sorte du domaine de validité de la théorie de Genzel et Martin.

B. Influence de la forme de l'échantillon

Le calcul du coefficient d'absorption a été conduit sur des échantillons cubiques ; la description du comportement d'échantillons de formes différentes peut être obtenue à partir de la formule (39) à condition de respecter la symétrie du réseau NaCl : il suffit alors d'affecter chaque branche de phonon d'un poids proportionnel au nombre d'atomes de la face du cristal étudié.

Dans tous les cas, l'application des résultats précédents impose la connaissance du type de vibration auquel peut se coupler

le champ électrique incident : en effet, dans la formule (23), nous avons associé au vecteur $\underline{M}^{-1/2}\underline{Z}_1$, la vibration parfaitement uniforme, notée $|F>$. Si le champ électrique incident possède une dépendance spatiale à l'intérieur de l'échantillon à cause des dimensions respectives du cristal et de la longueur d'onde du rayonnement cette dépendance doit être intégrée aux quantités $\vec{E}^{\ell}$, $\vec{E}$ et $\vec{P}$ de la formule (2), et le vecteur $\underline{M}^{-1/2}\underline{Z}_1$ ne peut plus être assimilé au mode $|F>$, mais à la vibration transverse de même longueur d'onde que le champ incident. Donc, la fréquence qui prédomine dans l'absorption d'un cristal de taille supérieure à la longueur d'onde est celle du mode transverse optique, et la loi de conservation du vecteur d'onde tend à nouveau à être respectée.

Les arguments précédents créent une difficulté dans l'application de la théorie au cas d'un film mince d'halogénure alcalin.

En incidence oblique, le champ électrique peut être décomposé parallèlement, ou normalement à la lame d'épaisseur très inférieure à la longueur d'onde. On ne va s'intéresser ici qu'au cas de la polarisation p. Le champ a alors deux composantes : la composante normale va faire apparaître, à cause des règles de sélection définies par l'élément de matrice $<F|\Gamma|k\lambda>$, une contribution à la fréquence ω_{LO}. En effet, la seule direction du vecteur d'onde k qui nous intéresse est celle perpendiculaire à la lame, car son coefficient $\frac{N_S}{N}$ n'est pas nul, et la seule branche de phonon ayant une valeur de $<F|\Gamma|k\lambda>$ non nulle est la branche longitudinale optique. Il reste alors à définir la fréquence du mode nommé ici $|F>$: si la lame est très mince, le champ électrique est uniforme sur toute son épaisseur ; Berreman[24] signale qu'alors cette vibration fait apparaître des charges à la surface de l'échantillon, et doit donc se produire à la fréquence où la constante diélectrique du milieu est minimum, soit ω_{LO}.

Le spectre se réduit donc à une seule raie à la fréquence du mode LO puisque la Lorentzienne se trouve centrée à cette valeur.

Pour la composante parallèle, un raisonnement symétrique permet d'arriver à la conclusion que seul un pic à ω_{TO} doit apparaître.

En définitive, une lame très mince étudiée en absorption sous incidence oblique présente, en polarisation p, un spectre formé de deux raies, l'une à ω_{TO}, l'autre à ω_{LO} ; ces conclusions qualitatives sont en accord avec celles de Fuchs et Kliewer[26] et de Berreman[24] qui les a expérimentalement vérifiées sur des films de LiF.

C. Application des calculs à des microcristaux de MgO et de KCl

Nous avons choisi ces exemples car des expériences d'absorption infrarouge ont été faites par Genzel et Martin (MgO) et par Martin (KCl).

α. Oxyde de magnésium

Les courbes de dispersion de phonons de ce matériau ont été calculées à l'aide d'un modèle à coquille (shell-model) par M.J.L.Sangster et al[48] qui les ont comparées avec les résultats expérimentaux de diffraction des neutrons. Nous avons alors écrit un programme de calcul numérique qui permet d'atteindre les fréquences et les vecteurs propres de tous les modes de vibration du cristal à l'intérieur de la zone de Brillouin, les paramètres ajustables utilisés étant ceux du modèle B de Sangster, considéré par les auteurs comme le meilleur modèle normal à coquille. (Nous n'avons pas cherché à utiliser un modèle à coquille pulsante (BSM)).

La constante de force entre le noyau de magnésium et sa couche électronique est supposée infinie dans ce modèle qui néglige la polarisabilité de l'ion Mg^{2+} ; or, la structure de notre programme nécessite la donnée d'une valeur numérique définie à cette quantité, ce qui altère légèrement les résultats.

Les courbes que nous trouvons, dans la direction (100) qui nous intéresse, sont plus proches de l'expérience pour les modes TO, LA et TA, un peu moins bonnes pour la branche LO en bord de zone de Brillouin.

Ceci aura une conséquence que nous discuterons plus loin.

Pour conserver la cohérence du calcul avec la théorie de Genzel et Martin dont nous utilisons certains résultats, l'indice du milieu infini est obtenu à l'aide d'une formule de dispersion classique à un seul oscillateur, les paramètres physiques étant ceux donnés par J.R.Jasperse et al.[49]. La fréquence nommée ω_F, dans la formule (33), qui se définit comme fréquence de résonance du mode uniforme des microcristaux non perturbés mais en interaction, est précisément celle obtenue par Genzel et Martin ; le seul paramètre ajustable est alors la force de la perturbation $\Delta\phi$, qui apparaît dans les expressions $\{C(\omega)\}^2$ de la largeur, et $A(\omega)$ du déplacement de la Lorentzienne : sa valeur est déterminée en essayant de reproduire au mieux les position et intensité des composantes du spectre expérimental. Nous obtenons une valeur très faible de $\Delta\phi$, soit 0,2 dynes/cm, qui se traduit, à travers $A(\omega)$, par un déplacement insignifiant de la fréquence du mode uniforme.

Les résultats expérimentaux sont tracés en pourcentage d'absorption, seule quantité qui puisse être atteinte puisque l'épaisseur de l'échantillon n'est pas définie ; or, l'expression finale (33) est celle du coefficient d'absorption. Pour pouvoir facilement comparer les deux courbes, une hypothèse supplémentaire doit donc être faite : en effet, après avoir transformé le coefficient d'absorption en pourcentage d'intensité transmise par la relation

$$\frac{I}{I_o} = e^{-\alpha x}$$

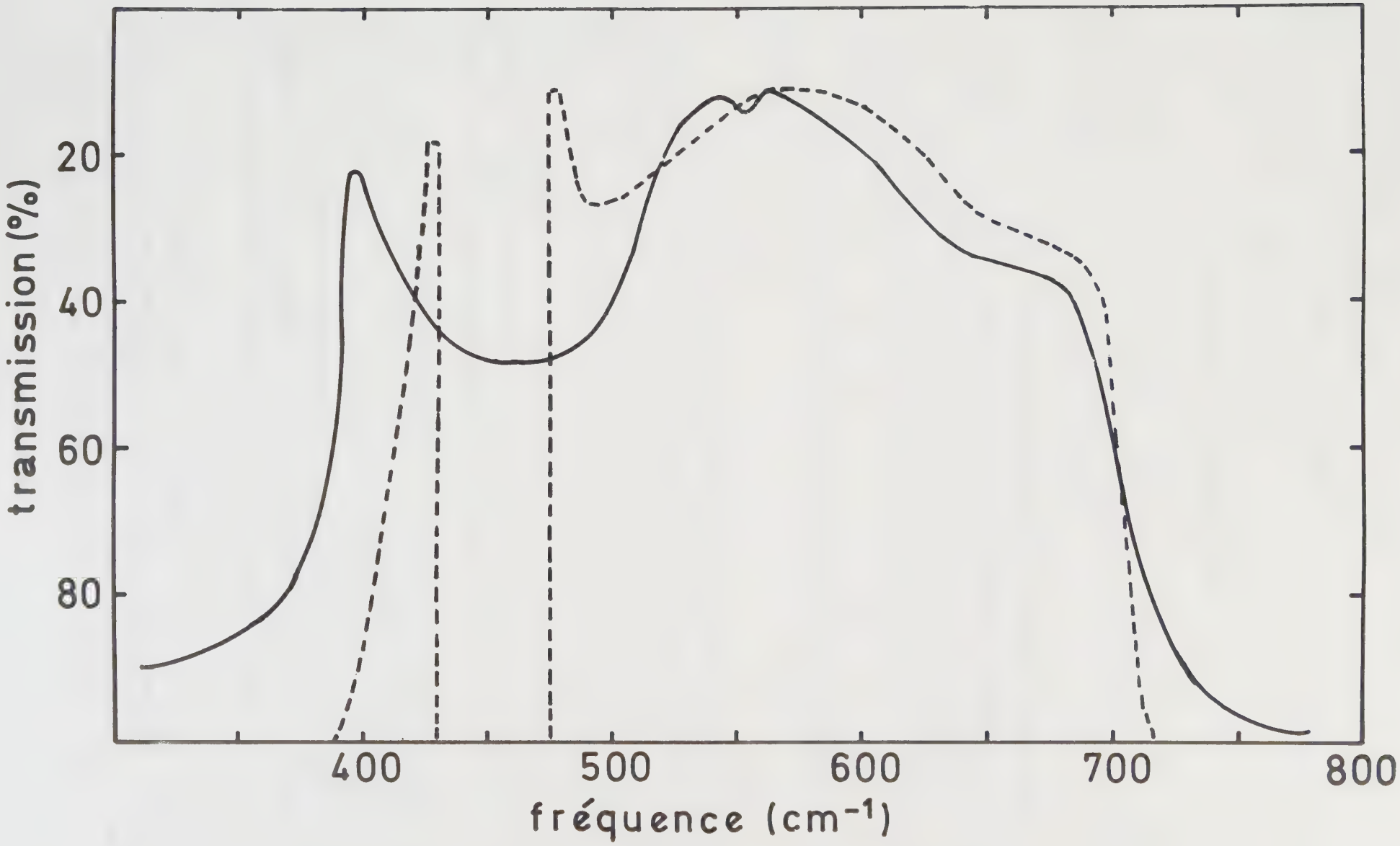
où x est l'épaisseur de l'échantillon, le rapport $\frac{I}{I_o}$ n'est complètement déterminé que si une valeur de x est choisie. Ce dernier paramètre est fixé en ajustant les deux courbes en un point particulier : nous avons choisi le maximum d'absorption. Parallèlement, un calcul direct de α_{max} à partir de l'expression (33) compte tenu des quantités expérimentales suivantes

$$M_1 = 24,31 \text{ uma}$$

$$M_2 = 16,00 \text{ uma}$$

$$r_o = 2,1.10^{-8} \text{ cm}$$

Fig. 22 Résultats obtenus sur des microcristaux de MgO
- en trait plein : résultats expérimentaux de L.Genzel et T.P.Martin
- en pointillés : nos résultats théoriques


transmission (%)
20
40
60
80
400
500
600
700
800
fréquence (cm⁻¹)

$\varepsilon_\infty = 2,2082$

$e = 4,80.10^{-10}$ cgs

$n_{(\omega=\omega_{max})} \simeq 0,1$

L (dimension des microcristaux) $\simeq 0,1\ \mu$

conduit au résultat suivant : $\alpha_{max} \simeq 10^3\ cm^{-1}$, et donc à une épaisseur effective d'échantillon de $x \simeq 20\ \mu$, valeurs toutes deux d'un ordre de grandeur raisonnable.

La fig.(22) permet de comparer le spectre expérimental (d'après Genzel et Martin) et nos résultats théoriques. La présence d'une structure autour des fréquences ω_{TO} et ω_{LO} est correctement reproduite, ainsi que l'allure générale de la courbe : notre modèle représente donc une amélioration par rapport aux calculs existants.

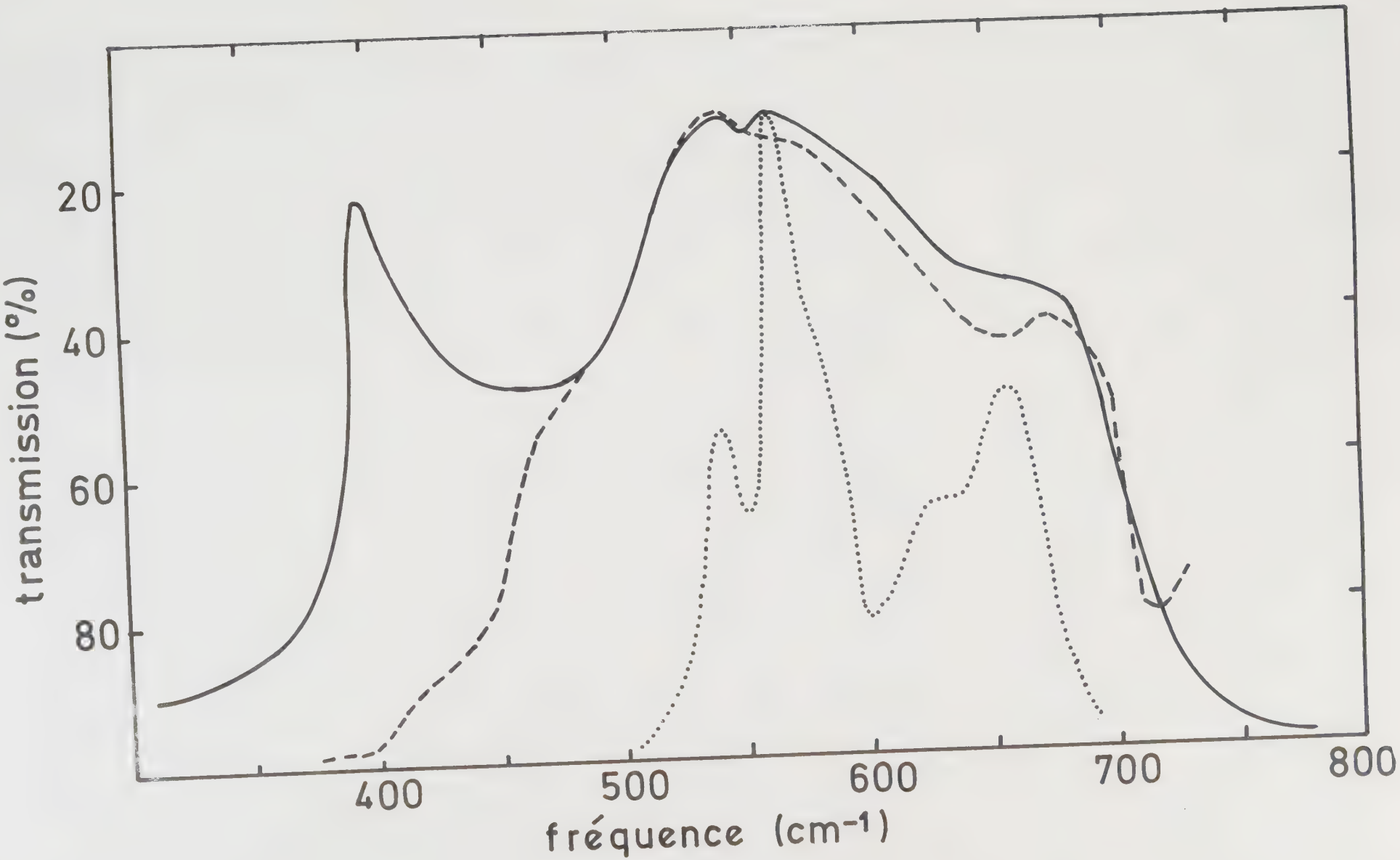
Certains points cependant méritent d'être discutés plus en détail :

1. La valeur de la perturbation des constantes de force obtenue est particulièrement faible, et bien inférieure à celle introduite par un centre U par exemple (typiquement 9.10^3 dynes/cm) ; elle est cependant la cause de l'apparition des raies satellites du mode de Fröhlich central, car tous les atomes à la surface du microcristal y contribuent ; nous pouvons donc en déduire que la cristallographie du réseau au voisinage de la surface ne doit pas être considérablement modifiée.

Le déplacement du maximum d'absorption par rapport à sa valeur théorique de Fröhlich calculée pour un cristallite isolé est, par contre, une conséquence de l'interaction des microcristaux : ceci semble physiquement raisonnable dans le mesure où le phénomène a un caractère macroscopique et peut être traité par l'électrodynamique des milieux diélectriques continus.

2. La théorie donne un maximum d'absorption à 14.5 THz qu'on ne retrouve pas expérimentalement. Une première explication se trouve dans l'échantillonnage utilisé pour obtenir la densité d'états : l'importance relative de ce pic diminue lorsqu'on

Fig. 23 Comparaison des résultats expérimentaux de Genzel et Martin (trait plein) et de leurs résultats théoriques
- en pointillé : résultat de leur calcul initial
- en tirets : après multiplication par 8 du coefficient d'amortissement


transmission (%)
20
40
60
80
400
500
600
700
800
fréquence (cm⁻¹)

augmente le nombre de fréquences calculées. Plus convaincant est l'examen des courbes de dispersion obtenues par notre programme et par Sangster et al : ce pic d'absorption provient de la branche longitudinale optique en bord de zone de Brillouin, dans la direction (100) ; or, nous avons déjà signalé que les deux calculs donnent, à cet endroit, des résultats en désaccord avec l'expérience (les valeurs mesurées aux neutrons sont supérieures à 16 THz). L'existence de cette absorption parasite à 14,5 THz semble donc liée plutôt au modèle de dynamique de réseau utilisé dans l'application des calculs, qu'à l'expression même du coefficient d'absorption.

3. La largeur de la contribution du mode TO n'est pas suffisante et l'annulation du coefficient d'absorption autour de 13,5 THz n'existe pas dans la courbe expérimentale. Il s'agit vraisemblablement, dans les expériences, d'un effet de moyenne que nous ne pouvons évaluer que difficilement : nous avons supposé dans notre calcul des cristaux identiques présentant tous un axe (100) parallèle au champ électrique incident. Or, les microcristaux n'ont qu'une répartition statistique autour d'une taille moyenne, ils sont désorientés à la surface du support, et enfin les expériences sont conduites en lumière naturelle. Ce désordre de rotation nous permet d'utiliser les résultats de Genzel et Martin, valables pour des sphères, avec une certaine sérénité ; cependant, son effet sur les règles de sélection dues à la projection des modes de phonon sur le mode uniforme ne peut être calculé : la fig.(23) montre les résultats de la théorie électrodynamique de L.Genzel et al[31] qui doivent être comparés avec ceux de la fig. précédente : la courbe en pointillés représente la variation du pourcentage d'absorption calculée à partir des paramètres expérimentaux de l'oxyde de magnésium ; si la position du maximum d'absorption est convenablement obtenue, la forme générale n'est pas du tout reproduite. Pour en arriver à la courbe tracée en tirets, qui s'accord beaucoup mieux à la courbe expérimentale, les auteurs ont dû utiliser un coefficient d'amortissement huit fois supérieur à celui du cristal massif ; malgré ceci, l'existence d'une absorption à la fréquence du mode transverse optique n'est pas reproduite. Cette modification indique clairement l'existence, dans les

microcristaux, de couplages phonons-phonons beaucoup plus importants que dans les cristaux de grandes dimensions, interactions que nous expliquons dans notre modèle par la perturbation des constantes de force due à la surface.

β. Chlorure de potassium

Les résultats expérimentaux ont été obtenus par T.P.Martin[50] : les échantillons sont constitués de lames de saphir partiellement recouvertes de microcristaux de KCl ; grâce à deux conditions de préparation différentes, la distribution de la répartition des tailles peut être centrée autour de deux valeurs : $(4,5 \times 4,5 \times 2)\mu^3$ d'une part, $(9 \times 9 \times 2,5)\mu^3$ de l'autre, la face de contact avec le support étant dans les deux cas la plus grande. Ceci va nous permettre de tester l'aptitude de notre modèle à tenir compte de la forme des cristaux et de leur rapport (surface/volume). Le programme de dynamique de réseau utilisé précédemment est ici aussi employé, les paramètres du calcul étant ceux du modèle VI de J.R.D.Copley et al.[51]. Aucune étude analogue à celle de Jasperse et al. n'ayant été faite ici, nous avons évalué l'indice de réfraction par une formule classique à un seul oscillateur, les fréquences caractéristiques étant celles de Copley et al., avec un paramètre d'amortissement qui est une valeur moyenne communément admise pour les halogénures alcalins, soit $\gamma/\omega_{TO} = 0,05$.

Comme précédemment, expérience et théorie ont été confrontées de sorte que les valeurs maximales coïncident, les constantes physiques de KCl étant les suivantes :

$$M_1 = 39,102 \text{ uma}$$

$$M_2 = 35,457 \text{ uma}$$

$$r_o = 3,12.10^{-8} \text{ cm}$$

$$\varepsilon_\infty = 2,08$$

La fig.(24) compare l'histogramme obtenu avec la courbe expérimentale pour les échantillons les plus petits $(4,5 \times 4,5 \times 2)\mu^3$. La valeur de $\Delta\phi$ nécessaire à un tel accord est de

0,3 dyne/cm, pas très différente de celle trouvée pour l'oxyde de magnésium, ce qui correspond à un coefficient d'absorption maximum $\alpha_{max} \sim 600\ cm^{-1}$.

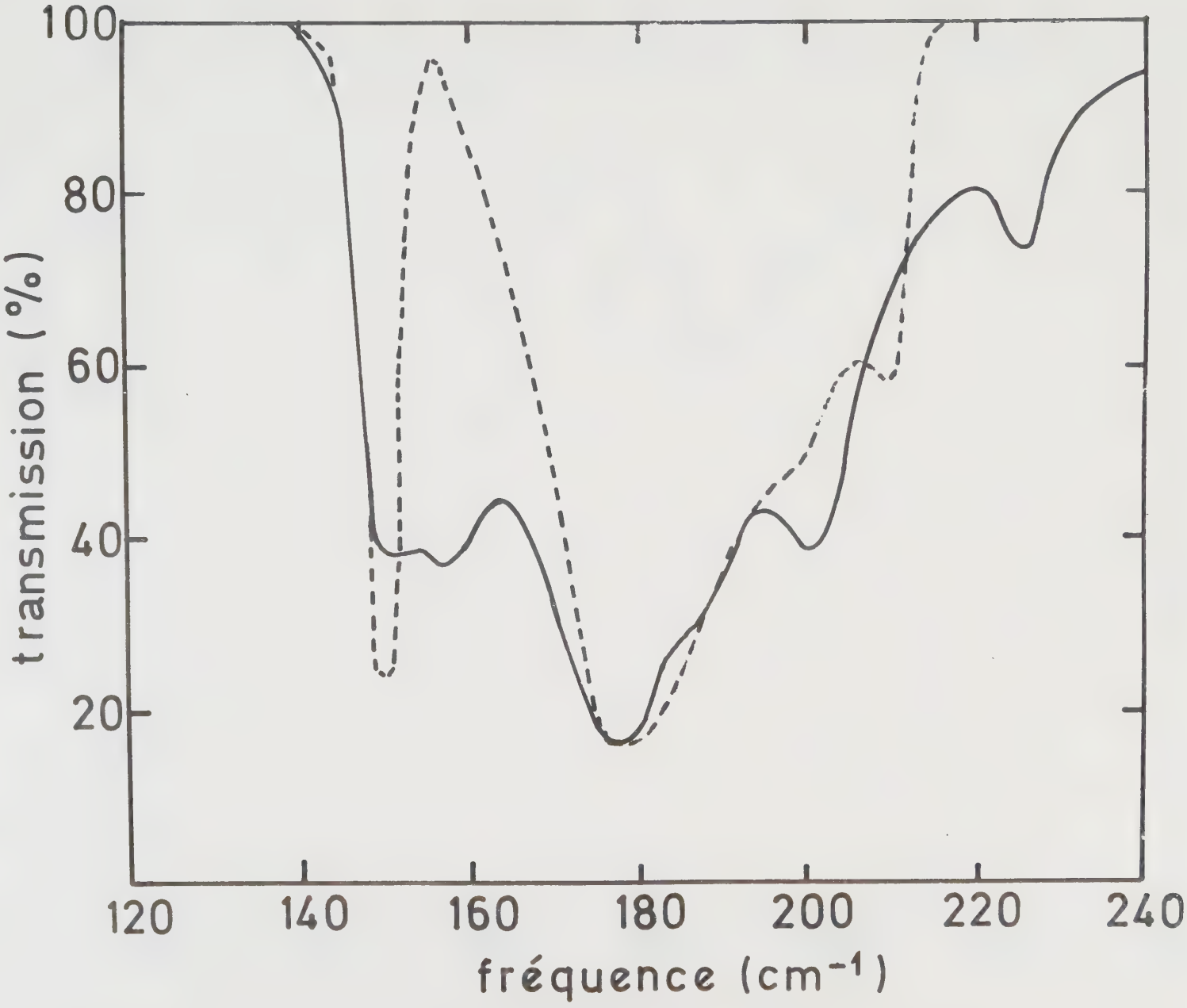
La courbe expérimentale présente un pic d'absorption à $225\ cm^{-1}$, que Martin appelle ω_{LO} dans son travail, et qui n'est pas reproduit théoriquement. Or, les mesures par diffraction de neutrons de J.R.D.Copley et al. montrent que la fréquence ω_{LO}, la plus haute fréquence de phonon du réseau parfait, est d'environ $210\ cm^{-1}$; ce pic à $225\ cm^{-1}$ provient donc nécessairement d'un processus à deux phonons, et notre calcul ne peut en rendre compte. La comparaison entre les deux courbes présente les mêmes caractéristiques que dans le cas de MgO, en particulier le désaccord entre les largeurs expérimentale et théorique de la contribution du mode transverse optique se retrouve ici, et les mêmes arguments peuvent être développés. Nous pouvons ajouter qu'en écrivant l'équation (38), nous avons réduit l'expression de $f(k_{//})$ (équation 37) à une fonction de Dirac, et limité par cela même le calcul aux axes (100), (010) et (001) de la zone de Brillouin. Une théorie complète devrait tenir compte des modes de phonons situés autour de ces axes avec un poids proportionnel à $f(k_{//})$, et donc ferait intervenir des fréquences immédiatement voisines de celles utilisées ici.

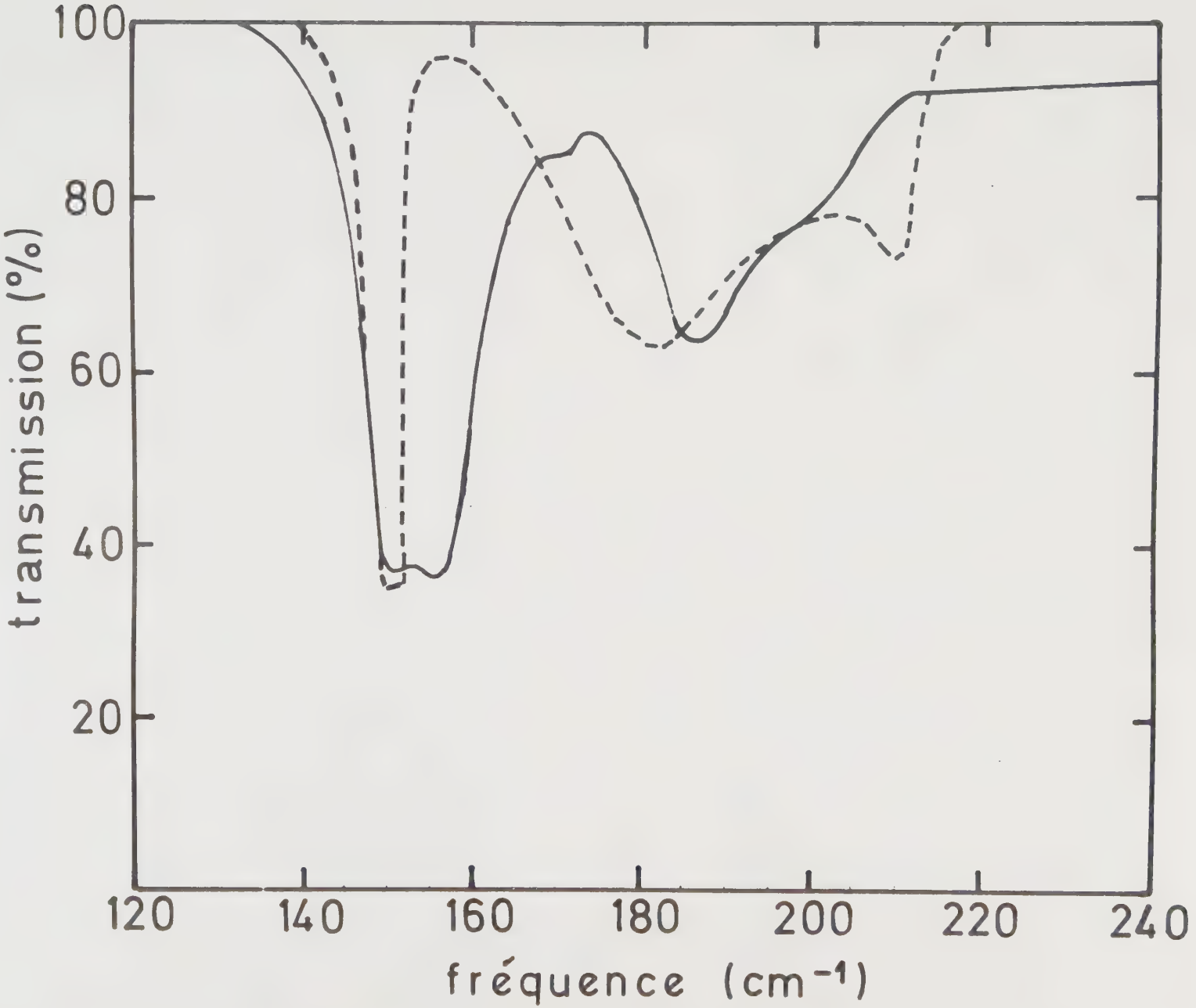
La fig.(25) s'applique aux microcristaux de dimension moyenne $(9 \times 9 \times 2{,}5)^3$; dans l'expression de $\alpha(\omega)$, cela se traduit par des valeurs différentes des rapports $(\frac{N_S}{N_V})$ attribués à chaque branche de phonons. Les autres paramètres du calcul sont identiques au cas précédent, hormis une multiplication de la variation $\Delta\phi$ de la constante de force par un facteur 5, voisin du rapport des volumes des échantillons.

L'accord entre théorie et expérience est alors raisonnablement bon, bien que la dimension des microcristaux sorte du domaine de validité de la théorie (la longueur d'onde associée à la fréquence ω_{LO} n'est que cinq fois supérieure à la dimension moyenne des cristaux). Ceci peut expliquer en partie la modification que nous avons dû faire subir à $\Delta\phi$, mais nous pensons que d'autres raisons, que nous allons maintenant détailler, ont autant d'importance.

Fig. 24 Comparaison des résultats expérimentaux de Martin sur des échantillons de KCl (dimensions $4,5 \times 4,5 \times 2\ \mu^3$) en trait plein et de nos résultats théoriques

Fig. 25 Comparaison des absorptions expérimentales (trait plein) et théorique (pointillé) d'échantillons de KCl de taille moyenne $9 \times 9 \times 2,5\ \mu^3$


100
80
60
40
20
transmission (%)
120
140
160
180
200
220
240
fréquence (cm⁻¹)


100
80
60
40
20
transmission (%)
120
140
160
180
200
220
240
fréquence (cm⁻¹)

γ. Commentaires sur la variation des constantes de force

Dans les deux systèmes traités, la valeur de $\Delta\phi$ nécessaire à un bon accord avec l'expérience est particulièrement faible, surtout si nous la comparons aux perturbations introduites par un défaut ponctuel. La comparaison ne doit cependant pas être poussée trop loin car la signification de $\Delta\phi$ dans les deux cas est différente ; en effet, le modèle de dynamique du centre U suppose une variation de la constante de force entre l'impureté et ses premiers voisins, l'espace du défaut étant limité à la molécule formée par l'ion H^- et les six ions positifs contigus. Ici, par contre, nous avons défini $\Delta\phi$ comme une perturbation uniforme pour tous les ions de la surface de la quantité $\Phi_{xx}(L\ S,L\ S)$, où L,S sont les coordonnées d'un atome de la surface, et nous savons que

$$\Phi_{xx}(LS,LS) = - \sum_{L'S'} \phi_{xx}(L'S',LS)$$

donc

$$\Delta\phi = - \sum_{L'S'} \Delta\phi_{xx}(L'S',LS)$$

$\Delta\Phi$ apparaît alors comme la somme sur tous les ions du microcristal de la perturbation que chacun subit de la part du défaut. Les interactions étant essentiellement d'origine électrostatique, cette somme est une série alternée dont chaque terme peut prendre une valeur absolue beaucoup plus grande que le résultat final. On conçoit alors que $\Delta\phi$ dépende, dans une certaine mesure, du volume du cristal étudié, cette dépendance tendant vers zéro au fur et à mesure que la taille du microcristal augmente.

V. CONCLUSION

Le modèle précédent permettant de décrire l'absorption infrarouge de microcristaux est assez fondamentalement différent de toutes les théories qui avaient jusqu'à présent été élaborées car il entend tenir compte de la dynamique du réseau au niveau microscopique. Grâce à cela, il permet d'expliquer les faits expérimentaux de façon plus convenable que les approches de type électrodynamique où les vibrations du système n'apparaissent qu'à travers la fréquence du mode transverse optique. Cette méthode s'inscrit cependant dans un cadre plus général que le phénomène étudié, à savoir le comportement d'un système périodique dont on a détruit la symétrie de translation grâce à un défaut (centres F, M...etc..., centre U, surface).

Le défaut présente une interaction intrinsèque avec un rayonnement incident : bande F, mode localisé du centre U, mode uniforme d'un microcristal ; les autres modes de phonons n'étant pas orthogonaux à cette vibration étrangère, apparaissent dans l'absorption optique par des raies satellites qui reflètent leur densité d'états modifiée par leur couplage avec la vibration principale. En dépit d'une forme de perturbation très simplifiée pour ce type de matériau où chaque ion est en interaction avec tous les autres, le résultat est assez proche de l'expérience pour qu'on puisse avoir confiance en la validité de notre modèle.

C H A P I T R E V

CONCLUSION

Nous avons, dans ce travail, étudié expérimentalement et théoriquement l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec des matériaux aussi différents que l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de magnésium ou les halogénures alcalins (KCl). Cependant, ces divers sujets sont liés d'une part par la nature microcristalline des échantillons, d'autre part car le phénomène que nous cherchions à expliquer était essentiellement de type anharmonique.

Après un chapitre récapitulatif des résultats déjà connus nous dévrivons les conditions expérimentales d'étude de l'hydroxyde de calcium, c'est-à-dire l'absorption infrarouge d'échantillons d'oxyde hydratés en surface, analysée à différentes températures et dans les deux régions intéressantes du spectre : le domaine des phonons "ordinaires" du réseau, et celui autour de 3600 cm^{-1} où apparait la vibration haute fréquence du groupe hydroxyle. Alors que ces derniers résultats apparaissent en bon accord avec ceux déjà trouvés par d'autres auteurs, les fréquences des vibrations fondamentales sont sensiblement différentes. La discussion du chapitre suivant permet d'interpréter cette diversité par un effet de taille des échantillons, et certains écarts sont expliqués.

Ce chapitre comporte aussi, outre une revue des techniques utilisées, en particulier de l'appareillage cryogénique non commercialisé, une contribution à l'étude de l'adsorption de groupes hydroxyles à la surface de l'oxyde de calcium : ce paragraphe, purement descriptif, est consacré au comportement de la vibration du groupe OH^- en fonction de la température et de la durée d'hydratation, lorsque celle-ci est encore suffisamment faible pour qu'elle apparaisse seule dans le spectre infrarouge.

Dans le chapitre suivant, nous proposons un modèle d'interaction anharmonique entre la vibration OH^- et les phonons du réseau

de l'hydroxyde : soit une anharmonicité de type mécanique, où le moment dipolaire de second ordre interne à la vibration OH^- peut se coupler au champ électrique induit par les phonons et donner ainsi naissance à un terme de 3^e ordre dans l'énergie potentielle, soit une anharmonicité électrique, où la partie externe de ce moment de second ordre interagit directement avec le rayonnement incident. Une forme du spectre satellite est calculée analytiquement à l'aide d'un modèle de dynamique du réseau de l'hydroxyde, et les courbes obtenues se comparent favorablement à l'expérience compte tenu de la simplicité des hypothèses de départ. La discussion des résultats se pose en termes de taille des échantillons étudiés : les fréquences fondamentales que nous avons trouvées sont celles de microcristaux, elles peuvent être reliées à celles obtenues sur des cristaux macroscopiques en utilisant une méthode de sommation des constantes de force adaptée à chaque cas. A cette discussion vient se greffer celle de l'absorption infrarouge d'échantillons microcristallins.

Le dernier chapitre est consacré à ce problème uniquement d'un point de vue théorique, plusieurs résultats expérimentaux étant déjà connus, et en se limitant aux cristaux de structure NaCl plus simples à étudier. Le point de départ du calcul est l'existence d'une modification des constantes de force interatomiques causée par la surface de l'échantillon, dont l'importance est évidemment liée au rapport surface/volume. Par une méthode de fonctions de Green nous calculons le coefficient d'absorption du milieu, fonction d'une densité d'états de phonons pondérée par l'intensité de la perturbation. Les résultats numériques, obtenus pour MgO et KCl, reproduisent correctement les courbes expérimentales, sans autre paramètre ajustable qu'un coefficient $\Delta\phi$ mesurant la perturbation des constantes de force.

Les programmes de calcul utilisés dans les différents chapitres de ce travail sont reproduits en appendice.

BIBLIOGRAPHIE

(1) B.WEDDING et M.V.KLEIN, Phys.Rev., 177, 1274 (1969)

(2) R.A.BUCHANAN, H.H.CASPERS et J.MURPHY, Applied Optics, 2, 1147 (1963)

(3) W.R.BUSING et H.W.MORGAN, J.Chem.Phys., 28, 998 (1958)

(4) O.OEHLER et Hs.H.GÜNTHARD, J.Chem.Phys., 48, 2036 (1968)
O.OEHLER, thèse, Juris Druck + Verlag, Zurich (1967)

(5) R.T.MARA et G.B.B.M.SUTHERLAND, J.Opt.Soc.Am., 43, 1100 (1953

(6) R.A.BUCHANAN, E.L.KINSEY et H.H.CASPERS, J.Chem.Phys., 36, 2665 (1962)

(7) K.A.WICKERSHEIM, J.Chem.Phys., 31, 870 (1959)

(8) G.R.WILKINSON, Molecular dynamics and structure of solids N.B.S. Special Publications

(9) G.SAFFORD, V.BRAJOVIC et H.BOUTIN, J.Phys.Chem.of Solids, 24, 771 (1963)

(10) D.KRISHNAMURTI, Proc.Indian Acad.Sci., 50A, 223 (1959)

(11) Z.V.PADANYI, Solid State Comm., 8, 541 (1970)

(12) P.DAWSON, Solid State Comm., 10, 41 (1972)

(13) R.M.HEXTER et D.A.DOWS, J.Chem.Phys., 25, 504 (1956)

(14) R.M.HEXTER, J.Chem.Phys., 34, 941 (1961)

(15) D.F.HORNIG, J.Chem.Phys., 16, 1063 (1948)

(16) H.WINSTON et R.S.HALFORD, J.Chem.Phys., 17, 607 (1948)

(17) S.S.MITRA, Solid State Phys., vol.13
S.S.MITRA, J.Chem.Phys., 39, 3031 (1963)

(18) G.MIE, Ann.Phys. Lpz, 25, 377 (1908)

(19) H.FRÖLICH, Theory of dielectrics, Oxford, Clarendon Press (1958)

(20) A.A.MARADUDIN et G.H.WEISS, Phys.Rev., 123, 1968 (1961)

(21) M.H.COHEN et F.KEFFER, Phys.Rev., 99, 1128 (1955)

(22) S.Y.TONG et A.A.MARADUDIN, Phys.Rev., 181, 1318 (1969)

(23) A.GRIMM, A.A.MARADUDIN et S.Y.TONG, J.Phys., C1, Suppl.4, 31, 1 (1970)

(24) D.W.BERREMAN, Phys.Rev., 130, 2193 (1963)
et Phys.Rev., 163, 855 (1967)

(25) T.H.K.BARRON, Phys.Rev., 123, 1995 (1961)

(26) R.FUCHS et K.L.KLIEWER, Phys.Rev., 140, A2076 (1965)
J.Opt.Soc.Am., 58, 319 (1968)

(27) R.RUPPIN et R.ENGLMAN, Reports on Progress in Physics, Vol.XXXIII, Part I (1970)

(28) M.BORN et K.HUANG, Dynamical Theory of Cristal Lattices, Oxford, Clarendon Press (1954)

(29) T.P.MARTIN, Solid State Comm., 9, 623 (1971)

(30) V.V.BRYKSIN, Yu.M.GERSHTEIN et D.N.MURLIN, Soviet Phys. Solid State, 13, 1342 (1972)

(31) L.GENZEL et T.P.MARTIN, Phys.Stat.Sol.(b), 51, 91 (1972)

(32) L.GENZEL et T.P.MARTIN, Phys.Stat.Sol.(b), 51, 101 (1972)

(33) T.P.MARTIN, Phys.Rev.B., 1, 3480 (1970)

(34) J.L.JACOBSON et E.R.NIXON, J.Phys.Chem.of Solids, 29, 967 (1968)

(35) A.E.HUGHES, Phys.Rev., 173, 860 (1968)

(36) A.A.MARADUDIN, Solid State Phys., Vol.18 (1966)

(37) L.H.LITTLE, Infrared Spectra of Adsorbed Species, Academic Press (1966)

(38) J.B.PERI, J.Phys.Chem., 69, 220 1(965)

(39) W.R.BUSING et H.LEVY, J.Chem.Phys., 26, 563 (1957)

(40) E.BURSTEIN, Lattice dynamics.Proceedings of the International Conference (Copenhagen). R.F.Wallis ed. Pergamon Press (1965)

E.BURSTEIN, Phonons and Phonon Interactions. Thor A.Bak ed. W.A.Benjamin (1964)

(41) H.POULET et J.P.MATHIEU, Spectres de vibration et symétrie des cristaux. Gordon and Breach (1970)

(42) W.COCHRAN et R.A.COWLEY, Handbuch der Physik, Vol.XXV/2a Springer-Verlag (1967)

(43) T.TIMUSK et M.V.KLEIN, Phys.Rev., 141, 664 (1966)
M.V.KLEIN, Physics of Color Centers (Fowler ed.) Academic Press, New-York (1968)

(44) P.E.CADE, J.Chem.Phys., 47, 2390 (1967)

(45) H.BILZ, D.STRAUCH et B.FRITZ, J.Phys.Radium, Supp.27, C2, 3 (1966)

(46) S.J.FRAY, F.A.JOHNSON et R.H.JONES, Proc.Phys.Soc., 76, 939 (1960)

(47) A.J.SIEVERS, A.A.MARADUDIN et S.S.JASWAL, Phys.Rev., 138, A272 (1965)

(48) M.J.L.SANGSTER, G.PECKHAM et D.H.SAUNDERSON, J.Phys.C.Solid St.Phys., 3, 1026 (1970)

(49) J.R.JASPERSE, A.KAHAN, J.N.PLENDL et S.S.MITRA, Phys.Rev., 146, 526 (1966)

(50) T.P.MARTIN, Phys.Rev., 177, 1349 (1969)

(51) J.R.D.COPLEY, R.W.MACPHERSON et T.TIMUSK , Phys.Rev., 182, 965 (1969).

"SHELL-MODEL" POUR LES CRISTAUX DE STRUCTURE NACL

```
      DIMENSION ST(4,4),T(4)
      REAL MP1,MP2,M1,M2,MS1,MS2,MU,N
      REAL DENS(250)
      INTEGER D
      DIMENSION EXPN2(50)
      DIMENSION RR(6,6),TT(6,6),RP(6,6),TP(6,6),S(6,6),SP(6,6),RT(6,6)
      LOGICAL CHECK
      COMPLEX FRE(6)
      COMPLEX CT(6,6),VM(6,6),U(6,6),OMEGA2(6),OMEGA(6)
      DIMENSION GAMMA(6),DENSP(250)
      COMPLEX EPS(6),DELTA(6)
      READ 7 IMIN,JMIN,KMIN,IMAX,JMAX,KMAX,D
    7 FORMAT()
    6 FORMAT(1X,1307.3)
      DATA PI/3.1415927/
C
C     ***************************************************************
C     SI LES PARAMETRES SONT LES POLARISABILITES ET LES CONSTANTES ELAS
C                    PARAM=+1
C     DONNEES=AL1,AL2,C1,C2,C4,Z1,Z2
C     SI LES PARAMETRES SONT LES CONSTANTES DE FORCE A COURTE DISTANCE
C                  PARAM=-1
C     DONNEES=A0,B0,AP,BP,BS,GR1,GR2,Z1,BETA2
C     IL FAUT DONNER EN DATA DES VALEURS ARBITRAIRES AUX AUTRES
C     PARAMETRES NON UTILISES.
C     L'ION 1 EST POSITIF
C     MP1 ET MP2 SONT EN AMU (MASSES DES ATOMES)
C     AL1 ET AL2 EN CGS (POLARISABILITES)
C     R0 (MAILLE ELEMENTAIRE) EN CGS
C     EPSE = CONSTANTES DIELECTRIQUES
C     OM= PULSATION DU MODE TO
C     A0,B0,...ETC.. SONT LES FORCES A COURTE DISTANCE (UNITE E2/V)
C     GR=CONSTANTE DE FORCE 'CORE-SHELL' (UNITE E2/2V)
C     LES NOTATIONS DE CES PARAMETRES SONT CELLES DE NUSSLEIN-SCHRODER
C     ***************************************************************
C
      DATA AL1,AL2,C1,C2,C4/1.702E-24,2.128E-24,4.72E11,0.63E11,0.72E11
      DATA MP1,MP2,R0,ALM,E0,E,OM/39.102,35.457,3.12E-8,1.7476,4.57,2.0
```

```
      S*2.*7E13/
       DATA Z1/0.910/
       DATA D1,D2/-0.025,0.121/
       DATA A0,B0,AP,BP,B5,GR1,GR2,BETA2/1.,1.,1.,1.,1.,1.,1.,1./
       PARAM=1
       V=2*(R0**3)
       M1=(MP1*V/((4.80E-10)**2))*1.66E-24
       M2=(MP2*V/((4.80E-10)**2))*1.66E-24
       MS1=MP1*1.66E-24
       MS2=MP2*1.66E-24
       OM2=(OM**2)
       MU=1/(1/MS1+1/MS2)
       FP1=1./SQRT(MP1)
       FP2=-(1./SQRT(MP2))
       FP0=SQRT(FP1**2+FP2**2)
       FP1=FP1/FP0
       FP2=FP2/FP0
       EPS(1)=CMPLX(FP1,0.)
       EPS(2)=CMPLX(0.,0.)
       EPS(3)=CMPLX(0.,0.)
       EPS(4)=CMPLX(FP2,0.)
       EPS(5)=CMPLX(0.,0.)
       EPS(6)=CMPLX(0.,0.)
       IF (PARAM) 77,77
       BETA1=BETA2
       Z2=-Z1
       W=R0+Z*(B0+B5)
       GS1=GR1+W
       GS2=GR2+W
       GO TO 66
77     CONTINUE
       Z2=-Z1
       ZP=9*V*(MU*OM2)*(L0-E)/(4*PI*((E+2)**2)*((4.80E-10)**2))
       Z=SQRT(ZP)
       X=V*((D1**2)/AL1+(D2**2)/AL2)+(MU*OM2)*(V/(4.80E-10**2))*(E0+2)/(
      1+2)
       CP1=(C1*R0*V)/(4.80E-10**2)
       CP2=(C2*R0*V)/(4.80E-10**2)
       CP4=(C4*R0*V)/(4.80E-10**2)
       S1(1,1)=1
       S1(1,2)=0
       S1(1,3)=-4
       S1(1,4)=2
       S1(2,1)=1
       S1(2,2)=1
       S1(2,3)=1
       S1(2,4)=0
       S1(3,1)=0
       S1(3,2)=1
       S1(3,3)=-1
       S1(3,4)=-2
       S1(4,1)=0
       S1(4,2)=1
       S1(4,3)=-1
       S1(4,4)=2
       Y(1)=X+(4./3.)*ALM*(Z1**4)
       Y(2)=2*(CP1+2.655*(Z1**2))
       Y(3)=4*(CP2-3.69*(Z1**2))
```

```
      Y(1)=4.*(GP1-3.690*(Z1**2))
      CALL SOLVE(4,S1,Y)
      AG=12.12
      BG=0.675
      AP=-6.10
      BP=0.883
      BS=-4.*BP**(2./3.)*ALM*(Z1**2)
      V=AG+EX*(BG+BS)
      BETA1=-AL1*V/(G1*V)
      BETA2=-AL2*V/(G2*V)
      GS1=(BETA1**2)*V/AL1
      GS2=(BETA2**2)*V/AL2
   60 CONTINUE
      PRINT 5000,AG,BG,AP,BP,BS,GS2,Z1,BETA1,BETA2
 5000 FORMAT('0PARAMETRES'/(1X,9G12.6))
      PRINT 5000
 5000 FORMAT(1H ,//,40X,30H******************************,/)
      SQ=SQRT(PI)
      SQ1=G/(3*(SQRT(PI)))
      NK=10
      XP=1./FLOAT(NK)
      ICOM,I=0
      DO 1001 IX1=1,NK
      Q=0.
      X=XP*FLOAT(IX1)
      F=0.
      ICOM.I=ICOM.I+1
      PRINT60,X,I
C     **********************************************************************
C      CALCUL DES COEFFICIENTS DE COULOMB-NOTATION DE KELLERMANN
C     **********************************************************************
C
C     CALCUL DE H(XL)
C
      DO 25 I=0,49
25    EXP.H(I+1)=EXP(-FLOAT(I**2))
      N=0
      N1=0
      N2=0
      N3=0
      N4=0
      N5=0
      I=IMIN
1     CONTINUE
      M1=IABS(I)
      J=JMIN
2     CONTINUE
      M2=IABS(J)
      K=KMIN
3     CONTINUE
      MK=IABS(K)
      IF(MOD((I+J+K),2).NE.0) GO TO 4
      IF((I.EQ.0).AND.(K.EQ.0).AND.(J.EQ.0)) GO TO 4
      XL=X**2+J**2+K**2
      DEFLOAT(XL)
      A=SQRT(B)
      H=ERFC(A)
      DX=X**3
```

```
      EXPMP=EXPN2(MI+1)*EXPN2(MJ+1)*EXPN2(MK+1)
      C=COS(PI*(G*I+H*J+I*K))
      F=((2/SQ)*EXPMP)/B+M/B1
      G=((2/SQ)*EXPMP)*(2+3/B)+(3*M)/B1
      H=H+2*(((G*(I**2))/B)-F)*C
      H1=H1+2*(((G*(J**2))/B)-F)*C
      H2=H2+2*(((G*(K**2))/B)-F)*C
      H3=H3+2*((G*I*J)/B)*C
      H4=H4+2*((G*J*K)/B)*C
      H5=H5+2*((G*I*K)/B)*C
4     K=K+D
      IF(K.LE.KMAX) GO TO 3
      J=J+D
      IF(J.LE.JMAX) GO TO 2
      I=I+D
      IF(I.LE.IMAX) GO TO 1
      MP=0
      MP1=0
      MP2=0
      MP3=0
      MP4=0
      MP5=0
      I=IMIN
11    CONTINUE
      MI=IABS(I)
      J=JMIN
21    CONTINUE
      MJ=IABS(J)
      K=KMIN
31    CONTINUE
      MK=IABS(K)
      IF(MOD((I+J+K),2).EQ.0) GO TO 41
      L2=I**2+J**2+K**2
      B=FLOAT(L2)
      A=SQRT(B)
      M=IFIX(A)
      B1=A**3
      EXPMP=EXPN2(MI+1)*EXPN2(MJ+1)*EXPN2(MK+1)
      C=COS(PI*(G*I+H*J+I*K))
      F=((2/SQ)*EXPMP)/B+M/B1
      G=((2/SQ)*EXPMP)*(2+3/B)+(3*M)/B1
      MP=MP+2*(((G*(I**2))/B)-F)*C
      MP1=MP1+2*(((G*(J**2))/B)-F)*C
      MP2=MP2+2*(((G*(K**2))/B)-F)*C
      MP3=MP3+2*((G*I*J)/B)*C
      MP4=MP4+2*((G*J*K)/B)*C
      MP5=MP5+2*((G*I*K)/B)*C
41    K=K+D
      IF(K.LE.KMAX) GO TO 31
      J=J+D
      IF(J.LE.JMAX) GO TO 21
      I=I+D
      IF(I.LE.IMAX) GO TO 11
C
C     CALCOUL DE G(XXL)
C
      GG=0
      G1=0
```

```
      G2=0
      G3=0
      G4=0
      G5=0
      GP=0
      GP1=0
      GP2=0
      GP3=0
      GP4=0
      GP5=0
      IP=IMIN
  110 CONTINUE
      JP=JMIN
  120 CONTINUE
      KP=KMIN
  130 CONTINUE
      E=(Q*P1)*(EXP(-((P1**2)/4)*((Q+IP)**2+(R+JP)**2+(T+KP)**2)))/((Q+
     1IP)**2+(R+JP)**2+(T+KP)**2)
      EP=E*COS(P1*(IP+JP+KP))
      G=G+((Q+IP)**2)*E
      G1=G1+((R+JP)**2)*E
      G2=G2+((T+KP)**2)*E
      G3=G3+(Q+IP)*(R+JP)*E
      G4=G4+(R+JP)*(T+KP)*E
      G5=G5+(Q+IP)*(T+KP)*E
      GP=GP+((Q+IP)**2)*EP
      GP1=GP1+((R+JP)**2)*EP
      GP2=GP2+((T+KP)**2)*EP
      GP3=GP3+(Q+IP)*(R+JP)*EP
      GP4=GP4+(R+JP)*(T+KP)*EP
      GP5=GP5+(Q+IP)*(T+KP)*EP
      KP=KP+2*D
      IF(KP.LE.KMAX) GO TO 130
      JP=JP+2*D
      IF(JP.LE.JMAX) GO TO 120
      IP=IP+2*D
      IF(IP.LE.IMAX) GO TO 110
      PG=0
      PG1=0
      PG2=0
      PG3=0
      PG4=0
      PG5=0
      PGP=0
      PGP1=0
      PGP2=0
      PGP3=0
      PGP4=0
      PGP5=0
      IP=IMIN+1
  111 CONTINUE
      JP=JMIN+1
  121 CONTINUE
      KP=KMIN+1
  131 CONTINUE
      E=(Q*P1)*(EXP(-((P1**2)/4)*((Q+IP)**2+(R+JP)**2+(T+KP)**2)))/((Q+
     1IP)**2+(R+JP)**2+(T+KP)**2)
      EP=E*COS(P1*(IP+JP+KP))
```

```
      P0=P0+((Q+IP)**2)*E
      P01=P01+((R+JP)**2)*E
      P02=P02+((T+KP)**2)*E
      P03=P03+(Q+IP)*(R+JP)*E
      P04=P04+(R+JP)*(T+KP)*E
      P05=P05+(Q+IP)*(T+KP)*E
      P0P=P0P+((Q+IP)**2)*EP
      P0P1=P0P1+((R+JP)**2)*EP
      P0P2=P0P2+((T+KP)**2)*EP
      P0P3=P0P3+(Q+IP)*(R+JP)*EP
      P0P4=P0P4+(R+JP)*(T+KP)*EP
      P0P5=P0P5+(Q+IP)*(T+KP)*EP
      KP=KP+2*D
      IF(KP.LE.KMAX) GO TO 131
      JP=JP+2*D
      IF(JP.LE.JMAX) GO TO 121
      IP=IP+2*D
      IF(IP.LE.IMAX) GO TO 111

C
C     CALCUL DE C(11XX)
C

      C11XX=M-D0-P0+SQ1
      C11YY=M2-D1-P01+SQ1
      C11ZZ=M2-D2-P02+SQ1
      C11XY=M3-D3-P03
      C11YZ=M4-D4-P04
      C11XZ=M5-D5-P05
      C12XX=DP*P0P-HP
      C12YY=DP1*P0P1-HP1
      C12ZZ=DP2*P0P2-HP2
      C12XY=DP3*P0P3-HP3
      C12YZ=DP4*P0P4-HP4
      C12XZ=DP5*P0P5-HP5
      COSQ=COS(P1*Q)
      COSR=COS(P1*R)
      COST=COS(P1*T)
      SINQ=SIN(P1*Q)
      SINR=SIN(P1*R)
      SINT=SIN(P1*T)
      C11XX=-C11XX
      C11YY=-C11YY
      C11ZZ=-C11ZZ
      C11XY=-C11XY
      C11YZ=-C11YZ
      C11XZ=-C11XZ
C     ***********************************************************************
C     CREATION DES MATRICES
C     ***********************************************************************
      RR(1,1)=M+C11XX*(Z1**2)
      RR(1,2)=C11XY*(Z1**2)
      RR(1,3)=C11XZ*(Z1**2)
      RR(1,4)=-A0*COSQ-(B0+BS)*(COSR+COST)+C12XX*Z1*Z2
      RR(1,5)=C12XY*Z1*Z2
      RR(1,6)=C12XZ*Z1*Z2
      RR(2,2)=M+C11YY*(Z1**2)
      RR(2,3)=C11YZ*(Z1**2)
      RR(2,4)=C12XY*Z1*Z2
      RR(2,5)=-A0*COSR-(B0+BS)*(COSQ+COST)+C12YY*Z1*Z2
```

```
      KR(2,6)=C12ZY*Z1*Z2
      KR(3,3)=M+C11ZZ*(Z1**2)
      KR(3,4)=C12XZ*Z1*Z2
      KR(3,5)=C12YZ*Z1*Z2
      KR(3,6)=-AS*COSI-(BB+BS)*(COSQ+COSR)+C12ZZ*Z1*Z2
      KR(4,4)=M+C11XX*(Z2**2)+(AP+BP)*(2-COSQ*(COSR+COST))+2*BP*(1-COSR
     1COST)
      KR(4,5)=C11XY*(Z2**2)+((AP-BP)*SINQ*SINR)
      KR(4,6)=C11XZ*(Z2**2)+(AP-BP)*SINQ*SINT
      KR(5,5)=M+C11YY*(Z2**2)+(AP+BP)*(2-COSR*(COSQ+COST))+2*BP*(1-COSQ
     1COST)
      KR(5,6)=C11YZ*(Z2**2)+(AP-BP)*SINR*SINT
      KR(6,6)=M+C11ZZ*(Z2**2)+(AP+BP)*(2-COST*(COSQ+COSR))+2*BP*(1-COSQ
     1COSR)
      DO 1000 I=1,6
      DO 1000 J=1,6
      KR(J,I)=KR(I,J)
1000  CONTINUE
      TT(1,1)=M+C11XX*BETA1*Z1
      TT(1,2)=C11XY*BETA1*Z1
      TT(1,3)=C11XZ*BETA1*Z1
      TT(1,4)=-AS*COSQ-(BB+BS)*(COSR+COST)+C12XX*BETA2*Z1
      TT(1,5)=C12XY*BETA2*Z1
      TT(1,6)=C12XZ*BETA2*Z1
      TT(2,1)=C11XY*BETA1*Z1
      TT(2,2)=M+C11YY*BETA1*Z1
      TT(2,3)=C11YZ*BETA1*Z1
      TT(2,4)=C12XY*BETA2*Z1
      TT(2,5)=-AS*COSR-(BB+BS)*(COSQ+COST)+C12YY*BETA2*Z1
      TT(2,6)=C12YZ*BETA2*Z1
      TT(3,1)=C11XZ*BETA1*Z1
      TT(3,2)=C11YZ*BETA1*Z1
      TT(3,3)=M+C11ZZ*BETA1*Z1
      TT(3,4)=C12XZ*BETA2*Z1
      TT(3,5)=C12YZ*BETA2*Z1
      TT(3,6)=-AS*COSI-(BB+BS)*(COSQ+COSR)+C12ZZ*BETA2*Z1
      TT(4,1)=-AS*COSQ-(BB+BS)*(COSR+COST)+C12XX*BETA1*Z2
      TT(4,2)=C12XY*BETA1*Z2
      TT(4,3)=C12XZ*BETA1*Z2
      TT(4,4)=M+C11XX*BETA2*Z2
      TT(4,5)=C11XY*BETA2*Z2
      TT(4,6)=C11XZ*BETA2*Z2
      TT(5,1)=C12XY*BETA1*Z2
      TT(5,2)=-AS*COSR-(BB+BS)*(COSQ+COST)+C12YY*BETA1*Z2
      TT(5,3)=C12YZ*BETA1*Z2
      TT(5,4)=C11XY*BETA2*Z2
      TT(5,5)=M+C11YY*BETA2*Z2
      TT(5,6)=C11YZ*BETA2*Z2
      TT(6,1)=C12XZ*BETA1*Z2
      TT(6,2)=C12YZ*BETA1*Z2
      TT(6,3)=-AS*COSI-(BB+BS)*(COSQ+COSR)+C12ZZ*BETA1*Z2
      TT(6,4)=C11XZ*BETA2*Z2
      TT(6,5)=C11YZ*BETA2*Z2
      TT(6,6)=M+C11ZZ*BETA2*Z2
      DO 1001 I=1,6
      DO 1001 J=1,6
      RP(J,I)=TT(I,J)
1001  CONTINUE
```

```
      RP(1,1)=C51+C11XX*(BETA1**2)
      RP(1,2)=C11XY*(BETA1**2)
      RP(1,3)=C11XZ*(BETA1**2)
      RP(1,4)=-A5*COSQ-(S5+S5)*(COSR+COST)+C12XX*BETA1*BETA2
      RP(1,5)=C12XY*BETA1*BETA2
      RP(1,6)=C12XZ*BETA1*BETA2
      RP(2,2)=C51+C11YY*(BETA1**2)
      RP(2,3)=C11YZ*(BETA1**2)
      RP(2,4)=C12XY*BETA1*BETA2
      RP(2,5)=-A5*COSP-(S5+S5)*(COSQ+COST)+C12YY*BETA1*BETA2
      RP(2,6)=C12YZ*BETA1*BETA2
      RP(3,3)=C51+C11ZZ*(BETA1**2)
      RP(3,4)=C12XZ*BETA1*BETA2
      RP(3,5)=C12YZ*BETA1*BETA2
      RP(3,6)=-A5*COST-(S5+S5)*(COSQ+COSR)+C12ZZ*BETA1*BETA2
      RP(4,4)=C54+C11XX*(BETA2**2)
      RP(4,5)=C11XY*(BETA2**2)
      RP(4,6)=C11XZ*(BETA2**2)
      RP(5,5)=C54+C11YY*(BETA2**2)
      RP(5,6)=C11YZ*(BETA2**2)
      RP(6,6)=C54+C11ZZ*(BETA2**2)
      DO 1002 I=1,6
      DO 1002 J=1,6
      RP(J,I)=RP(I,J)
1002  CONTINUE
      CALL INVERS(6,RP,1,E-10,LMM)
      DO 101 J=1,6
      DO 101 K=1,6
      SP(K,J)=0
      DO 101 I=1,6
      SP(K,J)=SP(K,J)+RP(K,I)*TP(I,J)
101   CONTINUE
      DO 102 J=1,6
      DO 102 L=1,6
      S(L,J)=0
      DO 102 K=1,6
      S(L,J)=S(L,J)+TT(L,K)*SP(K,J)
102   CONTINUE
      DO 103 J=1,6
      DO 103 I=1,6
      RT(I,J)=RR(I,J)-S(I,J)
103   CONTINUE
      DO 105 J=1,6
      DO 104 I=1,3
      RT(I,J)=RT(I,J)/M1
      RT(I+3,J)=RT(I+3,J)/M2
104   CONTINUE
105   CONTINUE
      DO 107 J=1,6
      DO 107 I=1,6
      CT(I,J)=RT(I,J)
107   CONTINUE
      DO 108 I=1,6
      DO 108 J=1,6
      CT(I,J)=(1.E-20)*CT(I,J)
      RT(I,J)=(1.E-20)*RT(I,J)
108   CONTINUE
      CHECK=.FALSE.
```

```
C     ***********************************************************
C     CALCUL DES FREQUENCES
C     ***********************************************************
      CALL CHIORB(CI,VM,3,OMEGA2,CHECK,250,0,6)
      PRINT 6000
 6000 FORMAT(1HX,15HFREQUENCES(THZ),34X,17HVECTEURS  PROPRES,/125H-----
     1----------,/32X,76H
     2----------,/32X,76H
     3     MG-X          MG-Y          MG-Z          OX-X          OX-Y          O
     4Z     ,/30X,69H**********************************************************
     5**********)
      DO 150 K=1,6
      DELTA(K)=(0.,0.)
      GAMMA(K)=0.
      OMEGA(K)=DSQRT(OMEGA2(K))
      FRE(K)=10.*(OMEGA(K)/(2*PI))
      VP2=0.
      DO 151 I=1,3
      VM(K,I)=VM(K,I)/(SQRT(MP1))
      VM(K,I+3)=VM(K,I+3)/(SQRT(MP2))
      VP2=VP2+VM(K,I)*CONJG(VM(K,I))+VM(K,I+3)*CONJG(VM(K,I+3))
  151 CONTINUE
      VP=SQRT(VP2)
      DO 161 I=1,3
      VM(K,I)=VM(K,I)/VP
      VM(K,I+3)=VM(K,I+3)/VP
      DELTA(K)=DELTA(K)+VM(K,I)*EPS(I)/MP1+VM(K,I+3)*EPS(I+3)/MP2
  161 CONTINUE
      GAMMA(K)=DELTA(K)*CONJG(DELTA(K))
      ALPHA=FRE(K)
      NPI=IFIX(ALPHA*10.)+1
      DENS(NPI)=DENS(NPI)+1
      DENSP(NPI)=DENSP(NPI)+2*GAMMA(K)
      PRINT 7000 FRE(K),(VM(K,L),L=1,6)
      PRINT 7001,DELTA(K),GAMMA(K)
 7000 FORMAT(1HX,2610.4,4X,12F6.4/)
 7001 FORMAT(1X,6HDELTA=2F8.4,10H     GAMMA=E10.4)
  150 CONTINUE
      PRINT 6000
 1301 CONTINUE
      PRINT 68,100NF
   68 FORMAT('0NOMBRE DE POINTS='I6)
      PRINT 6000
      PRINT 6000
 6000 FORMAT (1H ,///,43X,15HDENSITE D'ETATS,/)
      PRINT 154,DENS
      PRINT 6000
      PRINT 154,DENSP
  154 FORMAT (1H ,8E15.5)
      END

COMPILATION:        NO  DIAGNOSTICS.
```

TRACE DE L'HISTOGRAMME

```
1*          DIMENSION IDENS(210)
2*          REAL HDENS(210)
3*          READ 1378,(HDENS(I),I=1,210)
4*       1378 FORMAT(8E10.5)
5*       1379 FORMAT (1H ,8E10.5)
6*       1380 FORMAT (1H ,8I15)
7*          DO 1 I=1,210
8*          IF(I.GT.1) HDENS(I)=HDENS(I)/(I**3)
9*          IF(I.LT.44) HDENS(I)=HDENS(I)/(150)
0*          HDENS(I)=HDENS(I)*1000
1*          IDENS(I)=IFIX(HDENS(I))
2*        1 CONTINUE
3*          PRINT 1379 ,HDENS
4*          PRINT 1380 ,IDENS
5*          CALL COR(IDENS)
6*          END

1*          SUBROUTINE COR(IDENS)
2*          DIMENSIONIDENS(210)
3*          DIMENSIONIP(121)/1,9*8,5,9*8,5,9*8,5,9*8,5,9*8,5,9*8,5,9*8,5,9*8,5,9*
4*         1,9*8,5,9*8,5,9*8,5,9*8,5/
5*     C    CHERCHE LA PLUS  GRANDE VALEUR DE LA DENSITE
6*          CALLGRILLE(-11.,2.,10.)
7*          IK=1
8*          DO1I=2,180
9*          IF(IDENS(I).GT.IDENS(IK))IK=I
0*        1 CONTINUE
1*          X=FLOAT(IDENS(IK))/120.
2*          PRINT300,X
3*      300 FORMAT(12H1ECHELLE FAC, E15.8)
4*     C    NORMALISE A 120=MAX
5*          IDEN=IDENS(IK)
6*          DO2I=1,210
7*           IDENS(I)=(IDENS(I)*120)/IDEN
8*        2 CONTINUE
9*     C
0*          DO3I=1,210
1*          IS=IDENS(I)+1
2*          IF(I.EQ.181)PRINT1000,
3*     1000 FORMAT(1H ,/////)
4*          IF(I.GT.180.AND.IS.GT.120)IS=120
5*          JX=(I-1)*5
6*          IF(I.GT.180)
7*         1JX=(I-181)*5+3575
8*          IF(MOD(JX,100).NE.0)JX=MOD(JX,100)
9*          PRINT99,JX,(IP(IT),IT=1,IS)
0*       99 FORMAT(1H 14,3H/CM,2X,121I1)
1*        6 CONTINUE
2*        3 CONTINUE
3*          CALLRESTAU
4*          RETURN
5*          END

OF COMPILATION:       NO  DIAGNOSTICS.
```

DYNAMIQUE DE RESEAU DE L'HYDROXIDE DE CALCIUM

```
1*          DIMENSION B2(30)
2*          DIMENSIONAY(30,30),BY(30,30)
3*          DIMENSIONCIGTEM(15),BL(15)
4*          DIMENSION MK(15),ZE(15)
5*          COMPLEXDYP(30,30) ,BYP(30,30)
6*          COMPLEX DC(75,120)
7*          COMPLEXBP(30),B(30)
```

```
      COMPLEX C(75,120),COX(75),CHX(75)
      REAL K(75,3),IDENS(210),M(5)
      REAL K1,K2,L1,L2
      COMMON L1,L2,K1,K2,E(5),C,DE,COX,CHX
      DATA (M(IR),IR=1,5)/39.72,15.89,15.89,1.,1./
      DATA NEG/0/
      DATA NARR/0/
      DATA NDIV/10/
      DATA NK/5/
C     ****************************************************************
C     NARR PERMET D'ARRETER EN MARCHE,NDIV DE NE PAS IMPRIMER TOUTES
C     LES VALEURS PROPRES.ON OBTIENT 180*12 POINTS DANS ZB
C     ****************************************************************
      READ 11,IZ,IX
      READ 1768,L1,L2,E
      READ 1768,K1,K2
      READ1,IDIM
   11 FORMAT(2I2)
 1768 FORMAT()
    1 FORMAT(I3)
 1379 FORMAT(8E10.5)
      XF=0.50/FLOAT(NK+1)
      ICONT=0
      XD=0.5*XF
      DO1301IX1=3,NK
      DO1301IX2=3,IX1
      DO1301IX3=3,NK
      ICONT=ICONT+1
      IF(ICONT.LE.(NARR*IDIM))GOTO1301
      ICANT=ICONT-(NARR*IDIM)
      K(ICANT,1)=XF*FLOAT(IX1)+XD
      K(ICANT,2)=XF*FLOAT(IX2)
      K(ICANT,3)=XF*FLOAT(IX3)+XD
      IF(MOD(ICONT,10).EQ.0)
     1PRINT6253,(K(ICANT,ICS),ICS=1,3),ICONT,ICANT
 6253 FORMAT(1H ,3F13.5,2I5)
C     ****************************************************************
C     XD EST LA POUR NE PAS ETRE SUR DES AXES DE SYMETRIE.ON PEUT
C     MULTIPLIER PAR 12.
C     (NK+1)**2(NK+2)/2 DOIT ETRE UN MULTIPLE DE IDIM
C     ****************************************************************
      IF(ICANT.LT.IDIM)GOTO1301
 1109 CALL CK(K,IZ,IZ,IX,IDIM)
      DO 44 J=1,3
      MK(J)=SQRT(M(1))
      ZE(J)=E(1)
      MK(J+3)=SQRT(M(2))
      ZE(J+3)=E(2)
      MK(J+6)=SQRT(M(3))
      ZE(J+6)=E(3)
      MK(J+9)=SQRT(M(4))
      ZE(J+9)=E(4)
      MK(J+12)=SQRT(M(5))
      ZE(J+12)=E(5)
   44 CONTINUE
      MI=0
 8984 MI=MI+1
```

```
      DO897JY=1,15
      DO897IY=1,JY
      IJY=(JY*(JY-1))/2+IY
      DYP(IY,JY)=DE(MI,IJY)
      DYP(JY,IY)=CONJG(DYP(IY,JY))
      AY(IY,JY)=REAL(C(MI,IJY))
      AY(JY,IY)=AY(IY,JY)
      AY(IY+15,JY+15)=AY(IY,JY)
      AY(JY+15,IY+15)=AY(IY+15,JY+15)
      AY(IY+15,JY)=AIMAG(C(MI,IJY))
      AY(JY+15,IY)=-AY(IY+15,JY)
      AY(IY,JY+15)=-AY(IY+15,JY)
      AY(JY,IY+15)=-AY(IY,JY+15)
  897 CONTINUE
      PRINT6019,
 6019 FORMAT(1H ,//,40X,30H**********************************,/)
      CALL EIGEN(30,AY,1.E-12,0Y)
      PRINT20,(K(MI,JU),JU=1,3)
   20 FORMAT(1H ,//  4H KX=,F7.4,5H  KY=,F7.4,5H  KZ=,F7.4)
      PRINT923,IZ,IX
  923 FORMAT(13H INDI MAX XY=,I3,4H Z=,I3,12X,39H  CAX   CAY   CAZ
     1    O+Y   O+Z   O-X   O-Y   O-Z   H+X   H+Y   H+Z   H-X   H-Y
     2,/125H ----------------------------------------------------------
     3----------------------------------------------------------)
      NPRIK=1
 3217 II=1
      DO217IK=2,30
      IF((AY(IK,IK)-AY(II,II)).GE.0.)II=IK
  217 CONTINUE
      IF(AY(II,II).LT.(-1.E-8))NEG=NEG+1
      AX=SQRT(ABS(AY(II,II)))*1971.
      IF(MOD(NPRIK,2).EQ.0.AND.MOD((MI-1),NDIV).EQ.0)PRINT197
     1 ,AY(II,II),AX,(BY(JJ,II),JJ=1,30)
  197 FORMAT(1H ,E15.8,7H OMEGA=,F8.2,4H /CM,15F5.4,/,35X,15F6.4)
      IF(MOD(NPRIK,2).EQ.0.AND.MOD((MI-1),NDIV).NE.0)PRINT4187,AX
 4187 FORMAT(1H ,F12.2)
      DO 444 JJ=1,15
      LL=JJ+15
      BYP(JJ,II)=CMPLX(BY(JJ,II),BY(LL,II))
  444 CONTINUE
      NPUTZ=NPRIK/2
      DO 4 JJ=1,15
      BP(II)=BP(II)+(BYP(JJ,II)*DYP(12,JJ)*ZE(JJ)/MK(JJ))*CHX(MI)
    4 CONTINUE
      B(II)=BP(II)+(2*ZE(12)/(MK(12)*(RMOD(0,0,0,2,4))**3))*BYP(12,I
     1CHX(MI)
      B(II)=B(II)-(2*ZE(12)/(MK(4)*(RMOD(0,0,0,2,4))**3))*BYP(6,II)*
     1COX(MI)
      B2(II)=B(II)*CONJG(B(II))
      IF(MOD(NPRIK,2).EQ.0)EIGTEM(NPUTZ)=AX
      IF(MOD(NPRIK,2).EQ.0) BL(NPUTZ)=B2(II)
      AY(II,II)=-1.E+12
      NPRIK=NPRIK+1
      IF(NPRIK.LE.30)GOTO3217
      DO1366ITEN=1,15
      DIFF=EIGTEM(ITEN)
      IF(ITEN.LT.3)DIFF=DIFF-3575.
```

```
22*           NPISS=IFIX(DIFF/5.)+1
23*           IF(NPISS.GT.180)PRINT6316,NPISS
24*     6316 FORMAT(1H ,I4,12HPHONTROPGROS)
25*            IF(ITEN.LT.3)NPISS=NPISS+180
26*           IF(NPISS.GT.210.OR.(ITEN.LT.3.AND.NPISS.LT.181))PRINT6329,NPISS
27*           IDENS(NPISS)=IDENS(NPISS)+BL(ITEN)
28*     6329 FORMAT(1H ,I4,10HSTRETCHMAL)
29*     1066 CONTINUE
30*           IF(NI.LT.IDIM)GOTO8934
31*           NARR=NARR+1
32*           PRINT1777,NARR
33*     1777 FORMAT(14H NOMBRE DE RUN,I3)
34*           PRINT 1 ,IDIM
35*           PRINT1951,IDENS
36*     1951 FORMAT(1H ,8E15.5)
37*           PUNCH 1952, IDENS
38*     1952 FORMAT(8E10.5)
39*     2953 PRINT1953,NEG
40*     1953 FORMAT(8H VALNEG=,I8)
41*     1301 CONTINUE
42*           STOP
43*            END

OF COMPILATION:       NO DIAGNOSTICS.


 1*           SUBROUTINECK(K,P1MX,P2MX,P3MX,IDIM)
 2*      C    ***********************************************************
 3*      C    CALCULE LES CONSTANTES DE FORCE PAR SOMMATION DIRECTE
 4*      C    IDIM VALEURS DE K SONT CALCULEES,LES SOMMES SONT FAITES SUR
 5*      C    P1MX,P2MX,P3MX MAILLES
 6*      C    DANS LE FACTEUR*1971',IL EST ENTENDU  QUE LA MASSE DE L*HYDROG
```

```
C     ***********************************************************
      DIMENSION YR(3),YR1(3),YR2(3)
      DIMENSION PROD(75),PRAD(75),PRID(75)
      DIMENSION FO(15,15)
      DIMENSIONA1INV(3),A2INV(3),A3INV(3)
      DIMENSION XXK(75,3)
      DIMENSIONCO(15,15)/225*0./
      COMPLEX D(75,120),DE(75,120),COX(75),CHX(75)
      COMPLEX DEM(75)
      COMPLEX TEM(75)
      REAL K(75,3),L1,L2,K1,K2,M(5)
      INTEGERQ1,Q2,V1,V2
      INTEGERP1MX,P2MX,P3MX,P1,P2,P3,S1,S2,AL1,AL2
      COMMONL1,L2,K1,K2,E(5),D,DE,COX,CHX
      DATA(M(IR),IR=1,5)/39.72,15.89,15.89,1.,1./
C       LES VECTEURS DU RESEAU RECIPROQUE
      DATA(A1INV(INV),INV=1,3)/1.00991,-1.74922,0./
      DATA(A2INV(INV),INV=1,3)/1.00991, 1.74922,0./
      DATA(A3INV(INV),INV=1,3)/0.,0.,1.28071/
      PRINT69,
   69 FORMAT(3H CK)
      DO10S1=1,5
      DO10S2=1,5
      DO10AL1=1,3
      DO10AL2=1,3
      I1=(S1-1)*3+AL1
      I2=(S2-1)*3+AL2
      IF(I1.GT.I2)GOTO10
      DO 11 N1=0,P1MX
      DO 11 N2=0,P2MX
      N3=0
 1977 IF(N1.EQ.0.AND.N2.EQ.0.AND.N3.EQ.0.AND.S1.EQ.S2)GOTO1111
 1972 IF(N2.EQ.0.AND.N1.NE.0)GOTO11
      MSYM=-2
   79 MSYM=MSYM+1
      IF(MSYM)80,81,82
   80 V1=N1
      V2=-N2
      IF(N1.EQ.0.AND.N2.EQ.0)MSYM=1
      GOTO180
   81 V1=N2-N1
      V2=N1
      GOTO180
   82 V1=-N2
      V2=N2-N1
  180 CONTINUE
      FO(I1,I2)=FO(I1,I2)+CC(V1,V2,N3,S1,S2,AL1,AL2)
      CO(I1,I2)=C(V1,V2,N3,S1,S2,AL1,AL2)+CO(I1,I2)
 1112 IF(MSYM.LT.1)GOTO79
 1111 N3=-N3
      IF(N3.LT.0) GO TO 1972
      N3=N3+1
      IF (N3.LE.P3MX) GO TO 1972
   11 CONTINUE
      CO(I2,I1)=CO(I1,I2)
      FO(I2,I1)=FO(I1,I2)
   10 CONTINUE
```

```
      PRINT1788,
 1788 FORMAT(3H OK)
 4893 CONTINUE
      DO334MI=1,IDIM
      DO334IXK=1,3
      XXK(MI,IXK)=K(MI,1)*A1INV(IXK)+K(MI,2)*A2INV(IXK)+K(MI,3)*
     2A3INV(IXK)
  334 CONTINUE
      DO1S1=1,5
      DO1S2=1,5
      PRINT9173,S1,S2
 9173 FORMAT(2H  ,2I3,/)
      DO1AL1=1,3
      DO1AL2=1,3
      I1=(S1-1)*3+AL1
      I2=(S2-1)*3+AL2
C     TRANSFORME EN UNE NOTATION 1X15
      IF(I1.GT.I2)GOTO1
C          C   EST UNE MATRICE HERMITIQUE
      I12=(I2*(I2-1))/2+I1
      DO303MI=1,IDIM
      DEN(MI)=(0.,0.)
  303 TEN(MI)=(0.,0.)
      DO 2 P1=0,P1MX
      DO 2 P2=0,P2MX
      P3=0
 1472 IF(P1.EQ.0.AND.P2.EQ.0.AND.P3.EQ.0.AND.S1.EQ.S2)GOTO2222
      IF(P2.EQ.0.AND.P1.NE.0)GOTO22
      NSYM=-2
  799 NSYM=NSYM+1
      IF(NSYM)800,801,802
  800 Q1=P1
      Q2=-P2
      IF(P1.EQ.0.AND.P2.EQ.0)NSYM=1
      GOTO1801
  801 Q1=P2-P1
      Q2=P1
      GOTO1801
  802 Q1=-P2
      Q2=P2-P1
 1801 DO304MI=1,IDIM
      PRID(MI)=0.
      PRAD(MI)=0.
  304 PROD(MI)=0.
      DO1333IG=1,3
      YR(IG)=R(Q1,Q2,P3,S1,S2,IG)
      YR1(IG)=R(0,0,0,1,2,IG)
      YR2(IG)=R(0,0,0,1,4,IG)
 1333 CONTINUE
      DO3MI=1,IDIM
      DO3I=1,3
      PROD(MI)=PROD(MI)+XXK(MI,I)*YR(I)
      PRID(MI)=PRID(MI)+XXK(MI,I)*YR2(I)
      PRAD(MI)=PRAD(MI)+XXK(MI,I)*YR1(I)
    3 CONTINUE
C       A FAIT LE PRODUIT      K.R
      YCP=CC(Q1,Q2,P3,S1,S2,AL1,AL2)
```

```
      YC=C(Q1,Q2,P3,S1,S2,AL1,AL2)
      DO902MI=1,IDIM
      TEM(MI)=TEM(MI)+CEXP(CMPLX(0.,-PROD(MI)))*YC
      DEM(MI)=DEM(MI)+CEXP(CMPLX(0.,-PROD(MI)))*YCP
      COX(MI)=CEXP(CMPLX(0.,-PRAD(MI)))
      CMX(MI)=CEXP(CMPLX(0.,-PRID(MI)))
  902 CONTINUE
 1113 IF(NSYM.LT.1)GOTO799
      GOTO22
 2222 X=0.
      Y=0.
      DO101NS=1,5
      I7=(NS-1)*3+AL2
      Y=Y-FO(I1,I7)
  101 X=X-CO(I1,I7)
      DO502MI=1,IDIM
      TEM(MI)=TEM(MI)+CMPLX(X,0.)
      DEM(MI)=DEM(MI)+CMPLX(Y,0.)
  502 CONTINUE
   22 P3=-P3
      IF(P3.LT.0)GOTO1472
      P3=P3+1
      IF(P3.LE.P3MX)GOTO1472
    2 CONTINUE
      YMASS=SQRT(M(S1)*M(S2))
      DO301MI=1,IDIM
      DE(MI,I12)=DEM(MI)
      D(MI,I12)=TEM(MI)/YMASS
  301 CONTINUE
    1 CONTINUE
      RETURN
      END

COMPILATION:        NO  DIAGNOSTICS.


      FUNCTION CC(P1,P2,P3,S1,S2,AL1,AL2)
      INTEGER P1,P2,P3,AL1,AL2,S1,S2
      COMMON L1,L2,K1,K2,E(5)
      X=RMOD(P1,P2,P3,S1,S2)
      Y12=R(P1,P2,P3,S1,S2,AL1)*R(P1,P2,P3,S1,S2,AL2)
      CC=-3*Y12/(X**5)
      IF (AL1.EQ.AL2) CC=CC+1./(X**3)
      RETURN
      END

COMPILATION:        NO  DIAGNOSTICS.
```

```
      FUNCTIONC(P1,P2,P3,S1,S2,AL1,AL2)
C     ********************************************************************
C     FAIT LE CALCUL DES DERIVEES SECONDES DE L'ENERGIE POTENTIELLE
C       LE FACTEUR DE RACINE DES MASSES SE TROUVE DANS LE PROGRAMME 'CK'
C     ********************************************************************
      REAL     L1,L2,K1,K2,LX,KX
      INTEGER SS1,SS2
      INTEGER P1,P2,P3,AL1,AL2,S1,S2
      COMMONL1,L2,K1,K2,E(5)
      X=RMOD(P1,P2,P3,S1,S2)
      EX=E(S1)*E(S2)
      Y12=R(P1,P2,P3,S1,S2,AL1)*R(P1,P2,P3,S1,S2,AL2)
      TEMP=-3.*EX*Y12/X**5
      IF(AL1.EQ.AL2)TEMP=TEMP+EX/X**3
C      EMPLOYER -2,-1,0,+1,+2   POUR SIGNIFIER LES ATOMES
      SS1=(S1/2)*(-1)**S1
      SS2=(S2/2)*(-1)**S2
      IF(IABS(IABS(SS1)-IABS(SS2)).NE.1)GOTO10
      IF((SS1.EQ.0).OR.(SS2.EQ.0))GOTO9
      LX=L2
      KX=K2
      GO TO 8
    9 LX=L1
      KX=K1
    8 CHU=ALOG(X)
```

```
      CHV=(LX+4.)*CHU
      IF(ABS(CHV).GT.38.)GOTO11
      TEMP=TEMP-(LX*(LX+2.)*KX/EXP(CHV))*Y12
   11 CHY=(LX+2.)*CHU
      IF(AL1.EQ.AL2.AND.ABS(CHY).LT.38.)TEMP=TEMP+LX*KX/EXP(CHY)
   10 C=TEMP
      RETURN
      END
```

F COMPILATION: NO DIAGNOSTICS.

```
      FUNCTION RMOD(P1,P2,P3,S1,S2)
      INTEGER P1,P2,P3,S1,S2
      X=0
      DO 11 I=1,3
      X=X+(R(P1,P2,P3,S1,S2,I))**2
   11 CONTINUE
      RMOD=SQRT(X)
      RETURN
      END
```

F COMPILATION: NO DIAGNOSTICS.

```
      FUNCTION R(P1,P2,P3,S1,S2,ALPHA)
C     S DESIGNE LES ATOMES PAR CA=1,OX+=2,OX-=3,H+=4,H-=5
C     A1,A2,A3 SONT LES VECTEURS DE MAILLE
      DIMENSION RT(5,5,3),A1(3),A2(3),A3(3)
      INTEGER P1,P2,P3,S1,S2,ALPHA
      DATA(A1(I),I=1,3)/3.11076,-1.796,0./
      DATA(A2(I),I=1,3)/3.11076,+1.796,0./
      DATA(A3(I),I=1,3)/0.,0.,4.906/
      DATA(((RT(IS1,IS2,J),J=1,3),IS2=1,5),IS1=1,5)/0.,0.,0.,2.07384
     1,0.,1.148,-2.07384,0.,-1.148,2.07384,0.,2.130,-2.07384,0.,-2.130,
     2-2.07384,0.,-1.148,0.,0.,0.,-4.14768,0.,-2.296,0.,0.,.982,
     3-4.14768,0.,-3.278,2.07384,0.,1.148,4.14768,0.,2.296,0.,0.,0.,
     4 4.14768,0.,3.278,0.,0.,-.982,-2.07384,0.,-2.130,0.,0.,-.982,-4.1
     5768,0.,-3.278,0.,0.,0.,-4.14768,0.,-4.260,2.07384,0.,2.130.
     64.14768,0.,3.278,0.,0.,.982,4.14768,0.,4.260,0.,0.,0./
      R=FLOAT(P1)*A1(ALPHA)+FLOAT(P2)*A2(ALPHA)+FLOAT(P3)*A3(ALPHA)+
     1RT(S1,S2,ALPHA)
      RETURN
      END
```

F COMPILATION: NO DIAGNOSTICS.